Die Primärreaktion zwischen $SbCl_5$ und Elektronendonatoren

Über die Anwendung einer spektralphotometrischen Methode (Indikatormethode) zur Messung der Gleichgewichts- und Geschwindigkeits-Konstante der Komplexbildung zwischen $SbCl_5$ und organischen Verbindungen mit Elektronendonator-Charakter in Methylenchlorid.

Efthimios Konstantouros

1962

Die Primärreaktion zwischen $SbCl_5$ und Elektronendonatoren

Über die Anwendung einer spektralphotometrischen Methode (Indikatormethode) zur Messung der Gleichgewichts- und Geschwindigkeits-Konstante der Komplexbildung zwischen $SbCl_5$ und organischen Verbindungen mit Elektronendonator-Charakter in Methylenchlorid.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Eithimios Konstantouros

aus

Norfolk (USA)

1961

R. U.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. W. Krauss

2. Prof. Dr. G. -M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juni 1962

Satz und Druck: Steinbauer u. Rau, München 2

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Sommer 1956 bis Sommer 1959 im Chemischen Laboratorium des Institutes für Physiologie und Ernährung der Tiere der Universität München auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Walther KRAUSS

durchgeführt.

Für die immer gewährte Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit und für die stete Bereitschaft, auch in persönlichen Dingen gerne zu helfen, möchte ich Herrn Prof. Dr. W.KRAUSS auch an dieser Stelle sehr herzlich danken.

Herrn Prof. Dr. Georg-Maria SCHWAB, Vorstand des Physikalisch-Chemischen Institutes der Universität München, möchte ich für seine Unterstützung meinen Dank aussprechen.

Dem Direktor des Institutes für Physiologie und Ernährung der Tiere der Universität München, Herrn Prof. Dr.Dr.Johannes BRÜGGEMANN, habe ich für die Überlassung von Institutsmitteln zu danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, mit deren Hilfe diese Arbeit durchgeführt wurde, bin ich zu Dank verpflichtet, ebenso dem Verband der Chemischen Industrie.

Inhaltsverzeichnis

Seite

Einleitung 1

Messergebnisse und Diskussion 5

I. Messung der Bildungskonstante von Donator-Acceptor-Komplexen in CH_2Cl_2 mittels eines Indikatorgleichgewichtes 5

1. Einleitung 5

2. Das Indikatorgleichgewicht 7

3. Bildungskonstante der $SbCl_5$-Komplexe von Benzaldehyd und Acetophenon 26

4. UR-Messungen an Carbonylgruppen-Komplexen 29

4.1. Die reinen C=O-Valenzbanden der Donatoren in Lösung . . . 31

4.2. Die C=O-Valenzbanden der $SbCl_5$-Komplexe in Lösung 32

5. Bildungskonstante der $SbCl_5$-Komplexe von Tetrahydrofuran, Diäthyläther, Wasser, Dioxan und Anisol 44

6. Bildungskonstante der $SbCl_5$-Komplexe von Pyrrol, Thiophen, Furan und Styrol 52

7. Komplexreaktionen mit Alkylhalogeniden 58

8. Alkohole als Elektronendonatoren 68

II. Kinetik 72

1. Bildungsgeschwindigkeit des Primärkomplexes DA mit A = $SbCl_5$ und D = Pyrrol, Thiophen und Styrol 72

2. Bildungsgeschwindigkeit des Gesamtkomplexes D_iRXA mit D_i = Indikator, A = $SbCl_5$ und RX = Alkohol, bzw. Alkylhalogenid . . 82

Experimenteller Teil 100

I. Darstellung des Indikators und Reinigung der einzelnen Donatoren und Lösungsmittel 100

1. Darstellung und Reinigung des Indikators 11-Phenylundecapentaenals und 7-Phenylheptatrienals 100

2. Reinigung des Acceptors $SbCl_5$ 100

3. Reinigung der einzelnen Donatoren 101

4. Reinigung der Lösungsmittel 103

5. Reinigung der Glasgeräte 104

II. Messmethodik 105

1. Herstellung der Ausgangs- und Versuchslösungen 105

2. Herstellung der Messlösung in der Küvette 106

3. Spektralphotometrische Messungen 106

Seite

Zusammenfassung 108

Gesamttabellen der ermittelten lg K_B- und $\underset{\rightarrow}{k}$-Werte 111

Zusammenstellung der verwendeten Symbole I

Literaturverzeichnis III

EINLEITUNG

Donator-Acceptor-Komplexe mit LEWIS-Säuren ("electron-deficient"-Verbindungen) als Acceptoren sind nicht nur in strukturchemischem Sinne interessant, sondern vor allem, weil sie die Primärstufe chemisch-katalytischer Reaktionen sind. Ihre besondere technische Bedeutung ergibt sich bei der Ionenkettenpolymerisation, die in vielen Fällen über die polaren Zwischenstufen der Komplexe führt. BRACKMANN (1), WEISS (2) und MULLIKEN (3) haben sich mit der Theorie solcher Komplexe befasst.
Es muss prinzipiell im Grundzustand gelten:

$$D + A \rightleftharpoons (D....A \longleftrightarrow D^+ - A^-)$$
$$\qquad\qquad\quad I \qquad\qquad II$$

I ist eine "no-bond-structure", in der nur übliche schwache zwischenmolekulare Kräfte vorhanden sind, II eine solche, bei der ein Elektron vom obersten besetzten Zustand des Donators in die erste unbesetzte Bahn des Acceptors geht (dativ bond). Je nachdem in welchem Ausmasse sie am Grundzustand beteiligt ist, wird das Dipolmoment (4), die Bildungsenthalpie und sogar u. U. ein paramagnetisches Moment (5) gefunden. Es gilt im Grundzustand

$$\psi_g = a \cdot \psi_I + b \cdot \psi_{II}$$

Ist II nur wenig beteiligt, d. h. $a \gg b$, so haben wir es mit Komplexen mit zwischenmolekularer Resonanz zu tun, wie sie von BRIEGLEB und Mitarbb. (6) behandelt wurden. Diese werden auch als "charge-transfer"-Komplexe bezeichnet, wobei allerdings der Elektronenübergang vom obersten, doppelt besetzten orbital des Donators auf das unbesetzte orbital des Acceptors erst durch Lichteinstrahlung der charge-transfer-Frequenz erfolgt. Die Überlegungen von MULLIKEN (3) gelten eigentlich für diese. Bei ihnen wird durch die Lichtabsorption das Elektron übertragen

$$(\boxed{D....A} \longleftrightarrow D^+ - A^-) \overset{h\nu}{\rightleftharpoons} (D....A \longleftrightarrow \boxed{D^+ - A^-})$$

Für die Komplexe mit LEWIS-Säuren ist b > a. Bei ihnen ist im Grundzustand die Struktur II stark beteiligt, wenn nicht vorherrschend. Es werden die Elektronen des Donators weitgehend zum Acceptor verschoben. Die van der Waals' sche Wechselwirkung macht im Gegensatz zu den "charge-transfer"-Komplexen nur einen kleinen Teil der Bildungsenergie aus. Für sie gelten die Überlegungen von WEISS (2) und BRACKMANN (1), wobei jedoch der erstere eine völlige Entkoppelung der Elektronen annimmt, während der letztere nur eine starke Verschiebung vorsieht mit kovalenter Bindung. Die Bildungsenthalpie solcher Komplexe ist beträchtlich, wie z. B. aus Arbeiten von BROWN und Mitarbb. (7) hervorgeht. Weiterhin muss auch die Bildungskonstante gross sein. Untersuchungen über diese als auch die Bildungsenthalpie liegen in der Reihe der Amin-Komplexe, insbesondere mit Borverbindungen als Acceptoren für eine grössere Anzahl von Verbindungen vor, die vor kurzem von STONE (8) zusammengestellt wurden.

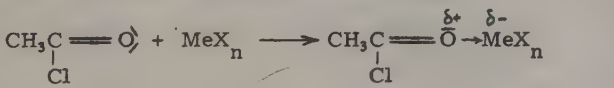
Für Carbonylgruppen-Donatoren der Polyenaldehyd-Reihe wurde über den Zusammenhang der Hauptabsorption im langwelligen Bereich mit der Bildungskonstanten in Lösung von KRAUSS und Mitarbb. (9) berichtet. DILKE und ELEY (10) haben für Benzaldehyd und verschiedene Metallhalogenide Bildungsenthalpien bestimmt und über die Wärmemessung die Bildungskonstanten berechnet. Prinzipiell ist wohl anzunehmen, dass sich ein stetiger Übergang von den "charge-transfer"-Komplexen zu den Komplexen mit LEWIS-Säuren vollzieht. Möglichkeiten der Komplexbildung sind in Abb. 1 prinzipiell dargestellt. Im unteren Teil sind einige charakteristische Eigenschaften der Komplexe angegeben. In die Reihe der dekompensierten Komplexe würden auch Ionenpaarkomplexe fallen, bei denen zwar kein Radikalion sondern ein normales Kation vorliegt. Diese haben dann gegebenenfalls keinen Paramagnetismus jedoch zeigen sie ähnlich den dekompensierten Komplexen eine beträchtliche elektrische Leitfähigkeit.

Gerade Komplexe mit Donatoren, die keine oder nur geringe Konjugation haben, sind im Hinblick auf kinetische Probleme interessant. Für die Lösung kinetischer Fragen, insbesondere der Bildungsgeschwindigkeit derartiger Primärkomplexe erscheint die Kenntnis der Bildungskonstanten für Donatoren mit geringerer Konjugation von einiger Bedeutung.

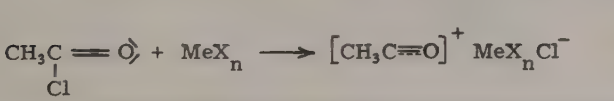
Weiterhin dürfte es nicht ohne Interesse sein, die Bildungsgeschwindigkeit der Komplexe direkt zu messen, da sie bisher nur über die Folgereaktionen, insbesondere über Polymerisationsreaktionen abgeleitet sind. Es sei hierzu auf die Arbeiten von JORDAN und MATHIESON (11), sowie die zusammenfassenden Vorträge von PLESCH (12) sowie HAMANN (13) verwiesen. Eine direkte Bestimmung ist uns nur von KISTIAKOWSKI und GARVIN (14) über die Bildung von Komplexen zwischen Aminen und Borfluorid bekannt. In diesem Zusammenhange darf auf die Arbeiten der Initiatoren der Chemie dieser Komplexe und ihrer Bedeutung für katalytische Reaktionen MEERWEIN, PFEIFFER und WEITZ hingewiesen werden. Zusammenfassende Darstellungen dieser Gedankengänge finden sich in den Veröffentlichungen (15).

Die folgenden Untersuchungen befassen sich daher mit Bildungsgleichgewichten von Donator-Acceptor-Komplexen mit Donatoren die keine oder nur geringe Konjugation haben. Ferner wird in einigen geeigneten Fällen die Bildungsgeschwindigkeit von Komplexen bestimmt. Zum Nachweis, dass bei den im UV und sichtbaren Gebiet nicht zu vermessenden Komplexen tatsächlich eine Komplexbildung eingetreten ist, wurde für einige Carbonylgruppen-Donatoren die UR-Bandenverschiebung der Valenzschwingung der C=O-Gruppe gemessen.

Wir möchten jedoch von vornherein für alle Untersuchungen und Mechanismen feststellen, dass ein wesentliches Moment die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist. Vor kurzem hat COOK (16) gesagt, dass in Lösungsmitteln geringer DK die Carbonylbande des CH_3COCl in Gegenwart von $AlCl_3$ nach kleinen Frequenzen, bei solchen mit grosser DK nach grösseren Frequenzen verschoben wird. Die Deutung der Reaktion ist



(geringe DK)



(hohe DK)

PESTEMER (17) bestätigt dies. Die bei uns durchgeführten Untersuchungen beziehen sich auf Lösungsmittel geringer DK.

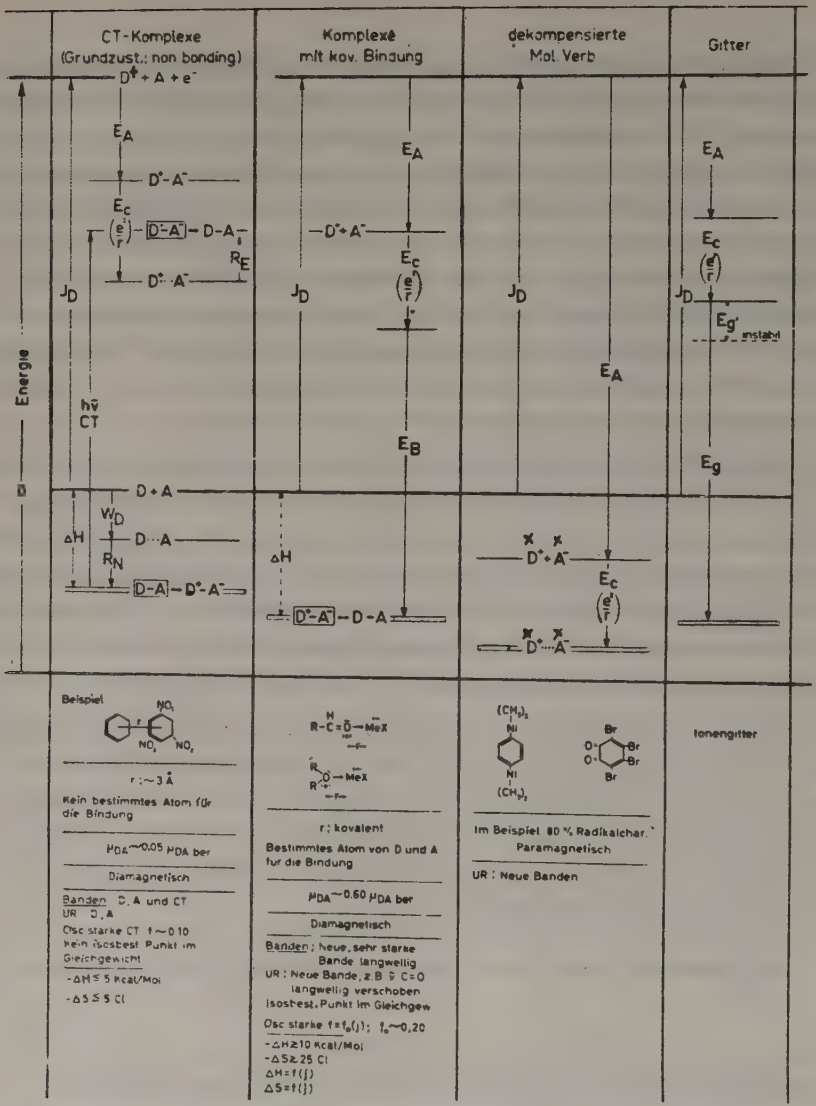


Abb. 1 Relative Energieniveaus bei verschiedenen Komplexarten

J_D = Ionisierungspotential von D

E_A = El. Affinität von A

E_C = Coulomb-Energie

R_E = Sonderenergie im angeregten Zustand

W_D = van der Waals-Energie

R_N = Sonderenergie im Grundzustand

ΔH = Bildungsenthalpie im Grundzustand

E_B = Bindungsenergie

MESSERGEBNISSE UND DISKUSSION

I. Messung der Bildungskonstanten von Donator-Acceptor-Komplexen in CH_2Cl_2 mittels eines Indikatorgleichgewichtes

1. Einleitung

Bei der Komplexbildung zwischen LEWIS-Säuren und Elektronendonatoren, die höchstens 4π-Elektronenpaare konjugiert haben, bzw. als solche wirken, ist keine im sichtbaren Gebiet liegende Hauptabsorption zu erwarten. Die Banden sind nach den bisherigen Ergebnissen an Konjuenreihen (9) unterhalb 300 nm [1]) zu vermuten. In diesem Gebiet absorbiert aber auch die in der Vergleichslösung verwendete LEWIS-Säure (z. B. $SbCl_5$) schon recht stark, noch dazu als Konzentrationen bis zu 10^{-3} Mol/l zu verwenden sind. Hierdurch wird die Intensität des Messtrahles unterhalb 300 nm sehr gering bzw. der Spalt muss so weit geöffnet werden, dass eine Messung sehr ungenau ist. Eine direkte Vermessung ist daher nur schwer möglich. Wir haben aus diesem Grunde einen Indikator herangezogen, dessen Donator-Acceptor-Gleichgewicht vermessen wurde.

Es muss in diesem Falle gelten [2])

(1) $D_i + A \rightleftharpoons D_iA$

(1a) $\dfrac{(D_iA)}{(D_i) \cdot (A)} = K_{B_i}$

Das Indikatorgleichgewicht
K_{B_i} = Bildungskonstante des D_iA-Komplexes

(2) $D + A \rightleftharpoons DA$

(2a) $\dfrac{(DA)}{(D) \cdot (A)} = K_B$

Das Gleichgewicht des gewählten Donators D.
K_B = Bildungskonstante des DA-Komplexes

---

[1]) nm = Nanometer (1 nm = 1 mμ = 10 Å)
[2]) Die in dieser Arbeit verwendeten Symbole sind im Anhang Seite I zusammengestellt.

Die Konzentration des Acceptors A lässt sich aus (1a) ermitteln

$$(3) \qquad (A) = \frac{(D_iA)}{(D_i) \cdot K_{B_i}}$$

Wir verwendeten 11-Phenylundecapentaenal als Indikator und $SbCl_5$ als Acceptor. D und DA absorbieren bei λ_{D_i} in keinem Fall. Nach der Abb. 2 ist in CH_2Cl_2 für das verwendete 11-Phenylundecapentaenal

$$\lambda_{max}\, D_i = 402 \text{ nm}; \quad \varepsilon_{D_i} = 63.5 \cdot 10^3 \ (l \cdot Mol^{-1} \cdot cm^{-1})$$

$$\lambda_{max}\, D_iA = 585 \text{ nm}; \quad \varepsilon_{D_iA} = 80.0 \cdot 10^3 \ (l \cdot Mol^{-1} \cdot cm^{-1})$$

wobei λ die Wellenlänge und ϵ der dekadische molare Extinktionskoeffizient ist. Das LAMBERT-BEERsche Gesetz $E = \varepsilon \cdot c \cdot d$ gestattet die Ermittlung der Konzentration c, wenn die übrigen Grössen bekannt sind. Da nun bei dem Bandenmaximum von D_i der Indikatorkomplex D_iA nicht absorbiert und umgekehrt, kann man aus den bei den Maxima von D_i bzw. D_iA gemessenen Extinktionen die Konzentrationen (D_i) und (D_iA) ermitteln

$$(D_i) = \frac{E_g^{402} \cdot 10^{-3}}{63.5 \cdot d} \qquad (D_iA) = \frac{E_g^{585} \cdot 10^{-3}}{80.0 \cdot d}$$

wobei d (in cm) die Schichtdicke bedeutet.

Unter Einsatz des Wertes für (A) gemäss der Gleichung (3) gilt für die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (2) des zu messenden Donators D

$$(4) \qquad K_B = \frac{(DA) \cdot (D_i) \cdot K_{B_i}}{(D) \cdot (D_iA)} \quad \text{bzw.}$$

$$(5) \qquad \lg K_B = pK_D = \lg \frac{(DA)}{(D)} + \lg \frac{(D_i)}{(D_iA)} + \lg K_{B_i}$$

wobei K_D die Dissoziationskonstante für den DA-Komplex bedeutet.

Es gilt weiter

(6) $(A)_0 = (D_iA) + (DA) + (A)$ bzw.

(6a) $(DA) = (A)_0 - (D_iA) - (A)$ und

(7) $(D)_0 = (D) + (DA)$ bzw.

(7a) $(D) = (D)_0 - (DA)$

Die Indices o bedeuten die Anfangskonzentrationen. Die Konzentrationen sind in folgenden in Mol/l gerechnet und nicht um den Aktivitätskoeffizienten korrigiert. Die Berechtigung hierzu ergibt sich aus der Tatsache, dass die Konzentration der Teilnehmer im allgemeinen kleiner als 10^{-2} Mol/l ist. Die lg K_B-Werte sind aus mehreren Messungen gemittelt und im allgemeinen auf 0,05 lg (10)-Einheiten genau. Wir glauben, dass diese Genauigkeit für die zu ziehenden Schlüsse genügt. Die Verschiebungen in lg K_B bei den verschiedenen Donatormolekülen ist bis zu 4 lg(10)-Einheiten unterschiedlich, so dass ein Fehler des Einzelwertes von 0,05 lg(10)-Einheiten die Signifikanz der Aussage nicht beeinträchtigt. Die Messtemperatur ist bei allen Messungen $22^{\circ} \pm 0,5^{\circ}C$.

2. Das Indikatorgleichgewicht

Zunächst sei das Bildungsgleichgewicht des Komplexes zwischen 11-Phenylundecapentaenal und $SbCl_5$ in CH_2Cl_2 angegeben, da sich auf dieses als Indikatorgleichgewicht die übrigen Messungen beziehen. In Abb. 2 ist eine solche Messung dargestellt. Abb. 3 zeigt noch die Darstellung

$$\lg \frac{(D_iA)}{(D_i)} = \lg K_{B_i} + \lg(A)$$

die sich aus Gleichung (1a) ergibt.

Für $\lg \frac{(D_iA)}{(D_i)} = 0$ wird $\lg K_{B_i} = -\lg(A)$, d.h. der Schnittpunkt mit der -lg(A)-Abszisse ergibt lg K_{B_i}. Aus der Steigung der Geraden erhält man den Exponenten von (A) und damit die Zusammensetzung des Komplexes. Zugleich ist auch der für die D_iA-Bande gemessene Extinktionskoeffizient ε_g als Funktion von -lg(A) angegeben, wobei der Wendepunkt oder der Wert $\varepsilon_{max}/2$ den lg K_{B_i} auf der Abszisse abzulesen gestattet. Die Messergebnisse sind in Tab. 1 und 2 angegeben.

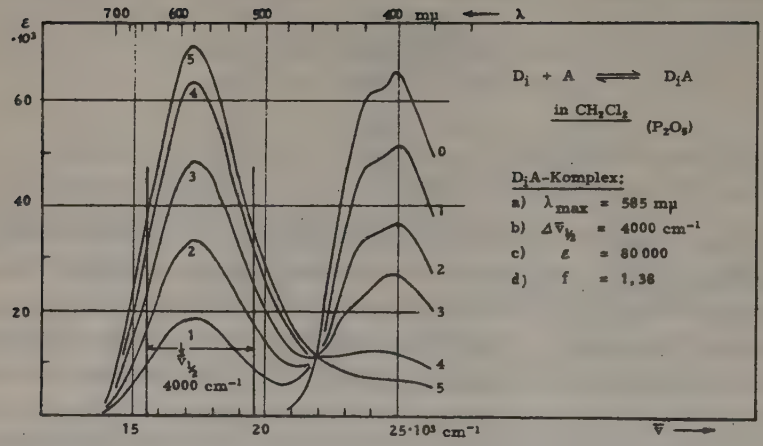


Abb. 2 Spektrale Darstellung des Indikatorgleichgewichtes in CH_2Cl_2 (mit $CaCl_2$ und P_2O_5 getrocknet)

Anfangskonzentrationen: $(D_i)_o = 9.50 \cdot 10^{-6}$ Mol/l

$(A)_o$ =	$3.75 \cdot 10^{-5}$ "	5)
	$2.86 \cdot 10^{-5}$ "	4)
	$1.40 \cdot 10^{-5}$ "	3)
	$0.93 \cdot 10^{-5}$ "	2)
	$0.46 \cdot 10^{-5}$ "	1)
	-	0)

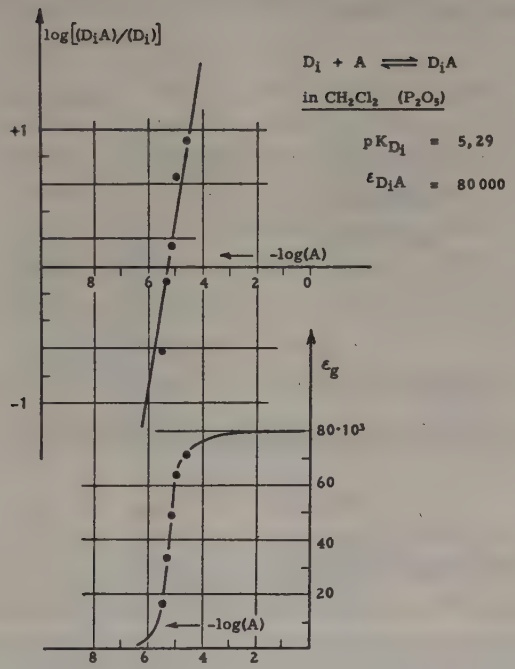


Abb. 3 Das Indikatorgleichgewicht in CH_2Cl_2 (mit $CaCl_2$ und P_2O_5 getrocknet)

Oben: die Gleichgewichtsgerade

unten: $\varepsilon_g = \frac{E_g^{585}}{(D_i)_o \cdot d}$ als Funktion von -lg(A)

Tabelle 1 Spektraldaten des Indikator-$SbCl_5$-Komplexes in CH_2Cl_2 (mit $CaCl_2$ und P_2O_5 getrocknet)

λ_{max}	$\varepsilon_{max} \cdot 10^{-3}$	f
585 nm	80.0	1.38

Tabelle 2 Bildungskonstante des Indikator-$SbCl_5$-Komplexes in CH_2Cl_2 (mit $CaCl_2$ und P_2O_5 getrocknet). Alle Konzentrationen in Mol/l · 10^{-6}

Nr.	$(D_i)_o$	$(A)_o$	(D_i)	(D_iA)	$(A) = (A)_o-(D_iA)$	$\lg K_{B_i}$
1	9.50	37.50	1.00	8.50	29.00	5.467
2	9.50	28.60	1.70	7.80	20.80	5.204
3	9.50	14.00	2.90	5.70	8.30	5.373
4	9.50	9.30	5.30	4.20	5.10	5.192
5	9.50	4.60	7.00	2.50	2.10	5.200
					Mittel:	5.292 ± 0.07

In der Tabelle 1 ist noch die Oszillatorenstärke angegeben

$$f = 4.32 \cdot 10^{-9} \cdot \varepsilon_{max} \cdot \Delta\bar{\nu}_{1/2}$$

wo $\Delta\bar{\nu}_{1/2}$ die Wellenzahldifferenz für $\varepsilon_{max}/2$ ist.
Die Berechnung von f erfolgt unter Annahme einer Lorentz-Kurve. Hierbei ist auf die Lösungsmittelkorrektur verzichtet; erstens ist diese umstritten und zweitens wird bei uns das Lösungsmittel konstant gehalten.
Der Wert 1.38 entspricht demjenigen des reinen Donators, woraus sich ergibt, dass die Zahl der Konjuenresonatoren im Komplex und im Donator gleich sind. Mit $f = j \cdot f_0$, wobei j gegeben ist durch die Zahl der Konjuenresonatoren (-C=C-Doppelbindung + C=O-Doppelbindung + formal Phenylring = 1 DB) erhält man $f_0 \sim 0.20$, wie es für einen Resonator anzunehmen ist, wenn die Moleküle statistisch zum Lichtstrahl verteilt sind. Es sei hierbei auf die Arbeiten von W. KUHN (18) und H. KUHN (19) verwiesen, die über den Einfluss von Konjuenresonatoren auf die Oszillatorenstärke und deren theoretische Berechnung berichten, sowie experimentelle Untersuchungen hinsichtlich der Konjuenresonatoren der hier verwendeten Art, die von KRAUSS u. Mitarbb. (9) ausgeführt wurden. Diese sind für die ω-Phenylpolyenaldehyde in Abb. 4 zusammengestellt, wobei als Abszisse die Wellenzahl der jeweiligen Hauptbande gewählt ist, als Ordinate die Oszillatorenstärke. Kurve I gibt die reinen Aldehyde in CH_2Cl_2, Kurve II die Komplexe mit $SbCl_5$. Wir geben diese Abbildung besonders deswegen, weil es mit der Oszillatorenstärke eines ersten Elektronensprunges ($N/2 \rightarrow N/2 + 1$) und nur mit diesem möglich ist, eine Aussage über die Zahl der Konjuen-

resonatoren zu machen, eine Möglichkeit, die bei der Auswertung von Spektren bei Strukturuntersuchungen nach unserer Kenntnis noch recht wenig angewendet wird.

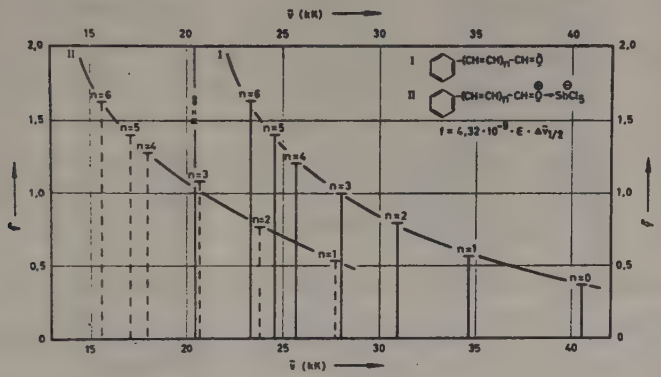


Abb. 4 Abhängigkeit zwischen Oszillatorenstärke und Wellenzahl (der Hauptbande) bei reinen ω-Phenylpolyenaldehyden (Kurve I) sowie den Komplexen mit $SbCl_5$ (Kurve II)

Zur Vervollständigung wurde das Indikatorgleichgewicht auch in Chloroform vermessen. Dieses war durch Ausschütteln mit Wasser, Trocknen mit $CaCl_2$, Destillation, erneutes Trocknen mit P_2O_5 und Destillation in der Kolonne weitgehendst gereinigt. In den Abbildungen 5 und 6 sind die Banden sowie das Gleichgewicht dargestellt. Die Tabelle 3 enthält die Daten für D_iA in Chloroform. Die Bande ist etwas nach kurzen Wellen verschoben. Diese Verschiebung dürfte mit der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zu erklären sein. Die Oszillatorenstärke ist die gleiche wie vorher. In Tabelle 4 sind die entsprechenden Daten für das Gleichgewicht zusammengestellt. Der Mittelwert von lg K_{B_i} ist 5.25. Er liegt somit innerhalb der Fehlergrenze gleich dem in Methylenchlorid.

Tabelle 3 Spektraldaten des Indikator-$SbCl_5$-Komplexes in Chloroform

λ_{max}	$\varepsilon_{max} \cdot 10^{-3}$	f
575 nm	80.0	1.38

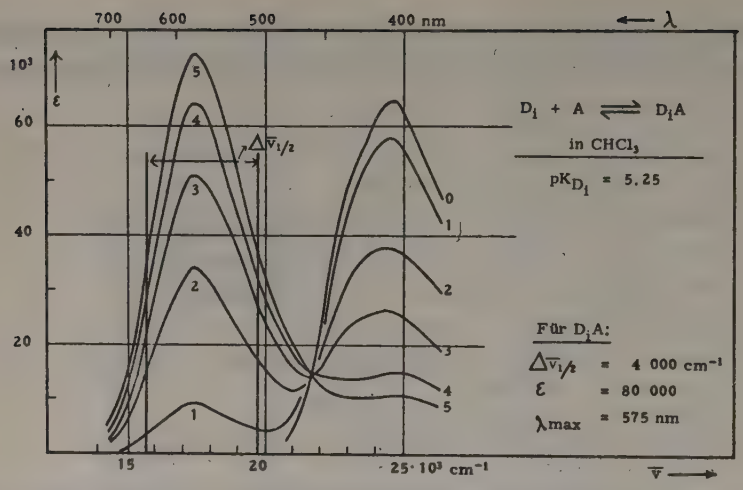


Abb. 5 Spektrale Darstellung des Indikatorgleichgewichtes in Chloroform

Anfangskonzentrationen: $(D_i)_0 = 15.0 \cdot 10^{-6}$ Mol/l

$(A)_0 = 0.25 \cdot 10^{-5}$ " 1)
$1.00 \cdot 10^{-5}$ " 2)
$2.00 \cdot 10^{-5}$ " 3)
$2.50 \cdot 10^{-5}$ " 4)
$5.00 \cdot 10^{-5}$ " 5)

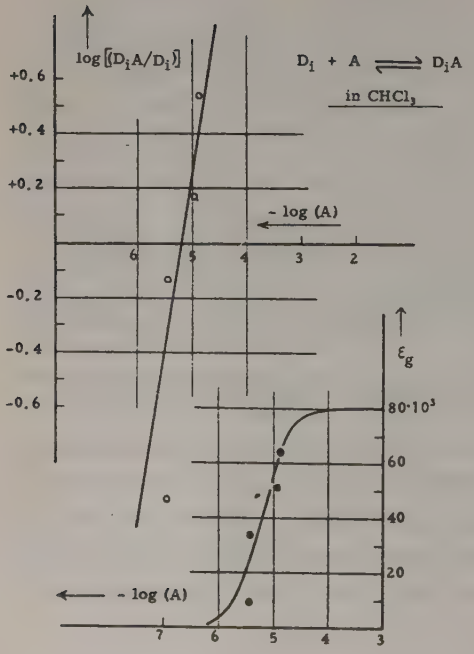


Abb. 6

Das Indikatorgleichgewicht in Chloroform

oben: die Gleichgewichtsgerade

unten: $\varepsilon_g \left(= \frac{E_g^{575}}{(D_i)_0 \cdot d}\right)$ als Funktion von -lg (A)

Tabelle 4 Bildungskonstante des Indikator-$SbCl_5$-Komplexes in Chloroform. Alle Konzentrationen in Mol/l · 10^{-6}

Nr.	$(D_i)_0$	$(A)_0$	(D_i)	(D_iA)	$(A) = (A)_0-(D_iA)$	$\lg K_{B_i}$
1	15.00	2.50	13.40	1.60	0.90	5.15
2	15.00	10.00	8.60	6.40	3.60	5.31
3	15.00	20.00	6.00	9.00	11.00	5.13
4	15.00	25.00	3.50	11.50	13.50	5.39
					Mittel:	5.25 ± 0.06

Wir haben für den Komplex in Chloroform, das über P_2O_5 getrocknet und im Umlauf destilliert war, auch einmal Aufnahmen über die kinetische Stabilität des Pentaenal-$SbCl_5$-Komplexes gemacht, wie Abb. 7 zeigt. Die Küvetten waren hierbei sowohl mit Schliff als auch mit Paraffin verschlossen. Es ergibt sich, dass nach 24 Stunden der Komplex praktisch noch völlig erhalten ist. Anscheinend verschwindet entweder durch Absorption von $SbCl_5$ an der Küvettenwand oder durch geringe Feuchtigkeitsmengen etwas $SbCl_5$ aus dem Reaktionsgemisch. Dies zeigt sich an der auftretenden Bande bei 402 nm für den Donator. Nach Tabelle 5 ist die Summe $(D_i) + (D_iA)$ nach 24 Stunden nur um 2.6 % geringer als $(D_i)_0$. Wir haben den Verlauf bis 6 Tage gemessen, wo $(D_i) + (D_iA)$ einen Verlust von 23 % ergibt. Es treten hier durchaus mögliche Seitenreaktionen auf. Diese fallen aber bei einer Messdauer bis 10 Stunden überhaupt nicht ins Gewicht. Der Komplex kann daher als kinetisch stabil bezeichnet werden. Dieser Versuch schien uns wichtig, weil des öfteren angenommen wird, dass die Komplexe kinetisch recht instabil seien. Unseres Erachtens liegt dies für Carbonylgruppenaddukte der hier behandelten Art daran, dass zumeist die Lösungsmittel nicht hochgradig gereinigt werden und nicht frei von Stoffen sind, die eine Reaktion mit dem Komplex eingehen können. Chloroform, das nur über $CaCl_2$ getrocknet ist, ebenso solches, das für UV-Messungen geliefert wird, zeigen wesentlich geringere Stabilität des Komplexes sowie geringere Bestimmtheit der Bande.

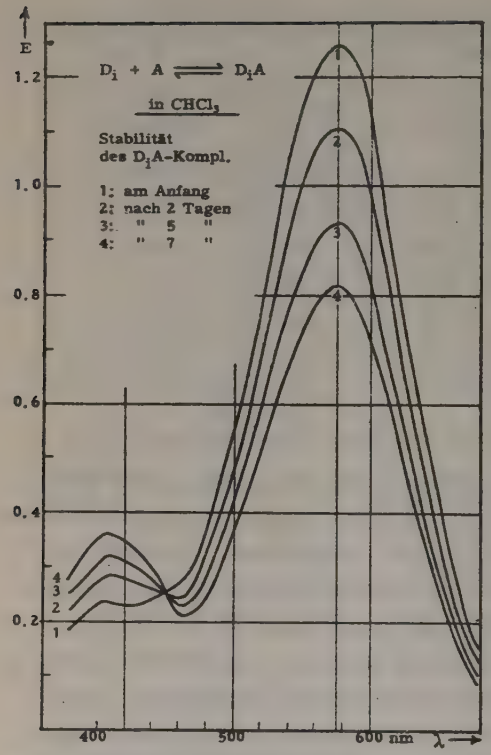


Abb. 7

Stabilität des Indikator-$SbCl_5$-Komplexes in Chloroform.

Anfangskonzentrationen:

$(D_i)_0 = 1.55 \cdot 10^{-5}$ Mol/l

$(A)_0 = 5.00 \cdot 10^{-5}$ Mol/l

Schichtdicke: d = 1.20 cm

Tabelle 5 Stabilität des Indikator-$SbCl_5$-Komplexes in Chloroform. Alle Konzentrationen in Mol/l · 10^{-6}

Tage	0	1	2	3	4	5	6
(D_i)	2.8	3.3	3.55	3.75	4.05	4.3	4.55
(D_iA)	12.7	11.8	11.20	10.60	9.40	8.8	8.30
$(D_i)+(D_iA)$	15.5	15.1	14.75	14.35	13.35	13.1	12.85

Der Einfluss des Lösungsmittels sei beispielsweise für CH_2Cl_2 in Abb. 8 und Abb. 9 gezeigt.

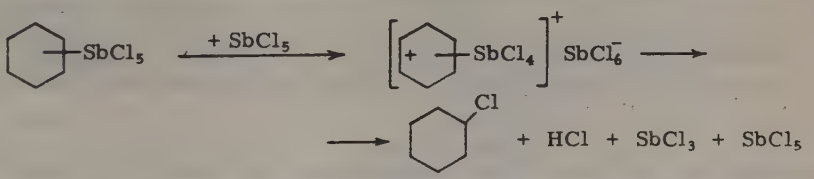
Methylenchlorid nur über $CaCl_2$ getrocknet und am Umlauf destilliert, ergab im Gegensatz zu der Bande der Abb. 2 für den Komplex eine rot verschobene Hauptabsorption, die nach allen Versuchen von uns, einem polaren Komplex mit einem dritten Partner RX zuzuschreiben ist z. B.

(9) $$[-CH=\overset{\delta+}{O}\longrightarrow \overset{\delta-}{M}eX_n] \underset{}{\overset{RX}{\rightleftharpoons}} [-CH=\overset{\oplus}{O}-R]^+ MeX_{n+1}^-$$

D_iA D_iRXA

Geringe Mengen eines solchen Stoffes RX im Lösungsmittel können zu einer mehr oder weniger schnellen Verschiebung der Bande (D_iA) nach langen Wellen führen. Wir gehen hierauf noch im Kapitel Kinetik ein.

Genau so wenig findet eine Chlorierung statt. KOVACIC und SPARKS (20) haben vor kurzem über die Chlorierung von aromatischen Verbindungen durch $SbCl_5$ berichtet. Sie sehen hier einen Mechanismus vor, den wir wie folgt schreiben:

(10) 

Würde bei uns eine irgendwie ähnlich geartete Chlorierung stattfinden, so müsste sich etwa folgendes ergeben:

(11) $$R-(CH=CH)_n-CH=O \;+\; SbCl_5 \longrightarrow R-(CH=CH)_n-CH=\overset{\delta+}{O}\rightarrow\overset{\delta-}{S}bCl_5$$

$$[R-(CH=CH)_n-CH=\overset{\oplus}{O}-SbCl_4]^+Cl^- \longrightarrow R-(CH=CH)_n-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-\bar{O}-SbCl_4$$

Diese Reaktion würde zu einem unpolaren Molekül führen, dessen Absorptionsbande z.B für das entsprechende Chlorid des 11-Phenylundecapentaenals

$$Ph-(CH=CH)_4-(CH=CH)-\underset{Cl}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-\bar{O}-SbCl_4$$

in günstigem Falle bei 380 nm entsprechend dem konjugierten Rest liegen dürfte, aber auch je nach der Stelle, an der das Cl reagiert, auch tiefer liegen kann. Auf jeden Fall dürfte hier die Bande 585 nm nicht auftreten. Das gleiche gilt auch für die übrigen Verbindungen.

In Abb. 9 ist gezeigt, wie sich die Bande zeitlich verschiebt, wenn man einem, über P_2O_5 getrocknetem Methylenchlorid, 17 ml/l CH_2Cl_2 zugibt, das nur über $CaCl_2$ getrocknet ist. Der Effekt etwa vorhandener Feuchtigkeit macht sich nur in einer Verminderung der Bildungskonstanten bemerkbar, nicht aber in der Bandenlage. Der Komplex $H_2O \rightarrow SbCl_5$ inhibiert nur wie wir noch zeigen werden. Daher kann H_2O nicht RX sein. Wir lassen offen welche Verbindung als RX anzusehen ist. CH_2Cl_2 selbst kann es natürlich nach den Ergebnissen der Messung nicht sein.

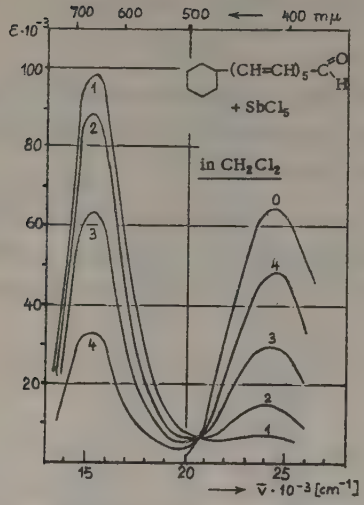


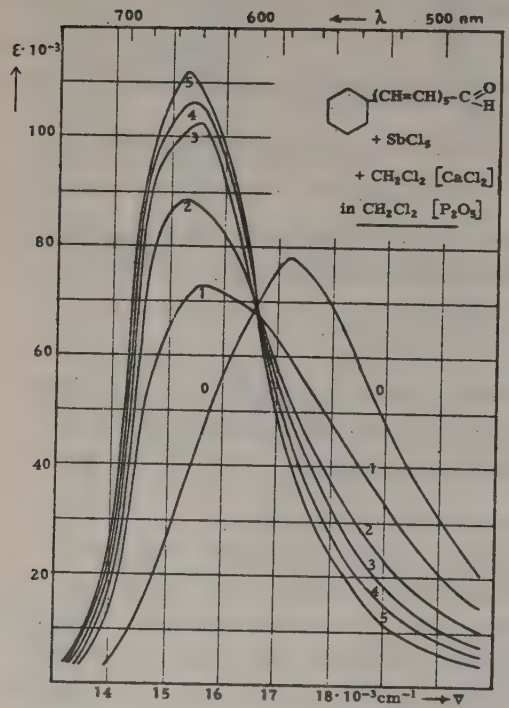
Abb. 8

Spektrale Darstellung des Indikatorgleichgewichtes in CH_2Cl_2, das nur über $CaCl_2$ destilliert wurde.

Anfangskonzentrationen:

$(D_i)_0 = 6.00 \cdot 10^{-6}$ Mol/l

$(A)_0 = 2.10 \cdot 10^{-2}$ Mol/l 1)
$1.00 \cdot 10^{-2}$ Mol/l 2)
$0.50 \cdot 10^{-2}$ Mol/l 3)
$0.20 \cdot 10^{-2}$ Mol/l 4)



Anfangskonzentrationen:

$(D_i)_0 = 8.6 \cdot 10^{-6}$ Mol/l

$(A)_0 = 5.1 \cdot 10^{-5}$ Mol/l

Aufnahme der Banden nach o, 5, 11, 17, 24 und 60 Minuten (vom Reaktionsbeginn berechnet)

Abb. 9 Zeitliche Umwandlung des Indikator-$SbCl_5$-Komplexes (585 nm) in einem D_iRXA-Komplex (650 nm), beim Zusatz von CH_2Cl_2 (17ml/l), das nur über $CaCl_2$ destilliert wurde.
Lösungsmittel: CH_2Cl_2 (mit $CaCl_2$ und P_2O_5 gereinigt)

Die Spektraldaten des Komplexes bei 650 nm sind:

λ_{max}	$\varepsilon_{max} \cdot 10^{-3}$	f
650 nm	110.0	1.33

Da die Oszillatorenstärke mit derjenigen des Donators und des Komplexes bei 585 nm übereinstimmt, muss das gleiche absorbierende System vorliegen. An dem Donator selbst tritt ausser einer stärkeren Polarisierung daher keine Veränderung ein.
Mit $j = f/f_0$ und $f_0 = 0.20$ erhält man $j = 6.7$, d.h. es sind innerhalb der Fehlergrenze 7 "Resonatoren" gekoppelt, wie für 11-Phenylundecapentaenal zu fordern ist.

Zum Nachweis, dass die indirekte Methode (Indikatormethode) für die Gleichgewichtsmessung geeignet war, haben wir Zimtaldehyd und 7-Phenylheptatrienal mit $SbCl_5$ vermessen, für die gleichzeitig durch direkte Messung das Donator-Acceptor-Gleichgewicht bestimmt wurde.
Die hierzu gehörenden Abbildungen zeigen einmal die spektrale Darstellung des Indikatorgleichgewichtes in Gegenwart des Donators D, zum anderen in einigen Fällen die Darstellung

(12) $$\lg K_B = pK_D = \lg \frac{(D_i)}{(D_iA)} + \lg K_{B_i} + \lg \frac{(DA)}{(D)}$$

wobei als Ordinate $\lg \frac{(D_i)}{(D_iA)} = l_1$, und als Abszisse

$\lg K_{B_i} + \lg \frac{(DA)}{(D)} = l_2$ gewählt ist.

Für $\lg \frac{(D_i)}{(D_iA)} = 0$ ergibt der Schnittpunkt mit der Abszisse den Wert für $\lg K_B$.
Für $\lg K_{B_i}$ ist in allen Fällen 5.29 gesetzt.

Wir werden diese lg-Darstellung nur in einigen Beispielen bringen, da die Berechnungstabellen der Konstanten ihre mittlere Streuung hinreichend zeigen.
Die indirekte Messung der Bildungskonstante des Zimtaldehyd-Komplexes führte zu den Ergebnissen der Abbildungen 10 und 11 sowie der Tabelle 6.

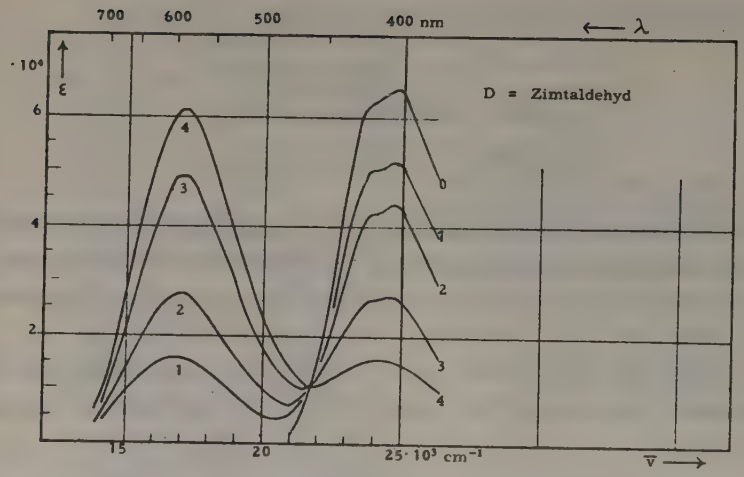


Abb. 10 Das Indikatorgleichgewicht $D_i + A \rightleftharpoons D_iA$ in Anwesenheit von Zimtaldehyd.
Lösungsmittel: CH_2Cl_2 (mit $CaCl_2$ und P_2O_5 gereinigt)
Die Konzentrationen von D_i, A und D sind in Tab. 6 enthalten.

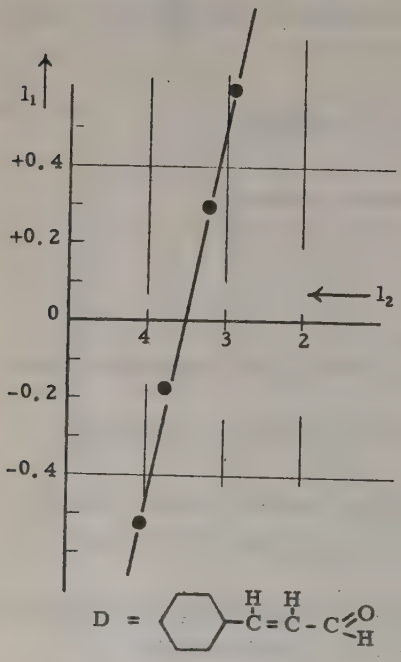


Abb. 11
Die Gleichgewichtsgerade von $D + A \rightleftharpoons DA$ in CH_2Cl_2 (mit $CaCl_2$ und P_2O_5 gereinigt) mit D = Zimtaldehyd

Tabelle 6 Bildungskonstante des Zimtaldehyd-$SbCl_5$-Komplexes, indirekt gemessen (Indikatormethode)
Konstante konz.: $(D_i)_0 = 1.14 \cdot 10^{-5}$ Mol/l und
$(A)_0 = 6.2 \cdot 10^{-5}$ Mol/l.
Lm.: CH_2Cl_2 (Alle Konzentrationen in Mol/l)

Nr.	$(D)_0$ 10^3	(D_i) 10^6	(D_iA) 10^6	(A) 10^6	(DA) 10^5	(D) 10^3	lg K_B
1	11.7	9.10	2.30	1.60	5.80	11.70	3.50
2	5.3	7.80	3.90	3.15	5.50	5.25	3.52
3	1.6	4.70	7.00	9.40	4.56	1.25	3.58
4	0.54	2.60	8.70	21.00	3.23	0.53	3.46
						Mittel:	3.50 ± 0.03

Eine direkte Vermessung des Zimtaldehydgleichgewichtes in CH_2Cl_2 führte für den Komplex selbst zu folgenden optischen Daten:

λ_{DA}	ε_{DA}	f	$f_0 = f/j$
360	$32 \cdot 10^3$	0.61	0.20

Die Abb. 12 gibt einige Messkurven, in Tabelle 7 sind lg K_B-Werte, die aus den gemessenen Extinktionen bei 360 nm errechnet sind, zusammengestellt. Es wurde hier direkt mit den gemessenen Extinktionskoeffizienten gerechnet für λ_{DA} = 360 nm, weil ε_D an dieser Stelle ~ 0 ist.

Es gilt:

$$(13) \quad \lg \frac{(DA)}{(D)} = \lg \frac{\varepsilon_g}{\varepsilon_{DA} - \varepsilon_g} = \lg K_B + \lg (A)$$

Bei den Versuchen war $(D)_0 < (A)_0$ und im allgemeinen $(A) \sim (A)_0$. Für $(A) \neq (A)_0$ wird aus den gemessenen Extinktionen die Komplexkonzentration berechnet und unter der Annahme des 1:1-Komplexes für (A) entsprechend berücksichtigt: $(A) = (A)_0 - (DA)$.

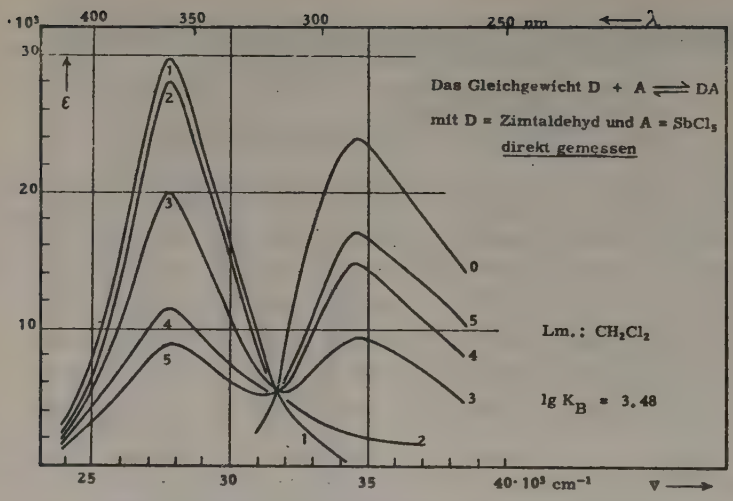


Abb. 12 Das Gleichgewicht zwischen Zimtaldehyd und $SbCl_5$ in CH_2Cl_2, direkt vermessen (d.h. ohne Indikator).
Konzentrationen: $(D)_0 = 1.56 \cdot 10^{-5}$ Mol/l ; $(A)_0$ = – 0)
$1.25 \cdot 10^{-4}$ Mol/l 5)
$2.50 \cdot 10^{-4}$ Mol/l 4)
$5.00 \cdot 10^{-4}$ Mol/l 3)
$12.50 \cdot 10^{-4}$ Mol/l 2)

Tabelle 7 Bildungskonstante des Zimtaldehyd-$SbCl_5$-Komplexes in CH_2Cl_2, direkt gemessen. Konstante Konz.: $(D)_0 = 1.56 \cdot 10^{-5}$ Mol/l.

$(A)_0 \cdot 10^4$ in Mol/l	$\varepsilon_g \cdot 10^{-3}$	$\lg \frac{\varepsilon_g}{\varepsilon_{DA} - \varepsilon_g}$	-lg(A)	$\lg K_B$
50.0	29.5	1.072	2.500	3.572
25.0	28.2	0.871	2.604	3.475
12.5	27.6	0.798	2.800	3.598
5.00	20.0	0.222	3.310	3.532
2.50	11.6	-0.245	3.611	3.366
1.25	9.0	-0.388	3.820	3.532
				Mittel: 3.512 ± 0.04

Da hier $(A) \sim (A)_0$ ist, ersieht man aus den Messungen ohne Hilfsmassnahmen, dass der Komplex 1:1 ist.

Es wurde auch noch das Gleichgewicht des synthetisierten Komplexes in Methylenchlorid vermessen. Die Berechnung erfolgt über die Bande 360 nm. Die Gleichgewichtskonzentration des Donators ist $(D) = (D)_0 - (DA)$,

wobei $(D)_0$ die Ausgangskonzentration des Komplexes ist. Die Acceptorkonzentration im Gleichgewicht ist (A) = (D). Die Schichtdicken der Küvetten wurden jeweils geändert um in gut messbaren Bereichen zu arbeiten. Die Extinktionsangabe ist jeweils auf 1 cm Schichtdicke bezogen. Die optische Spaltbreite war ~1/6 der Halbwertsbreite der Bande. Da die Konzentration $\leq 1.50 \cdot 10^{-3}$ Mol/l ist, wurde in Konzentrationen gerechnet. Die Messungen ergaben die Werte der Abb. 13 und der Tabelle 8.

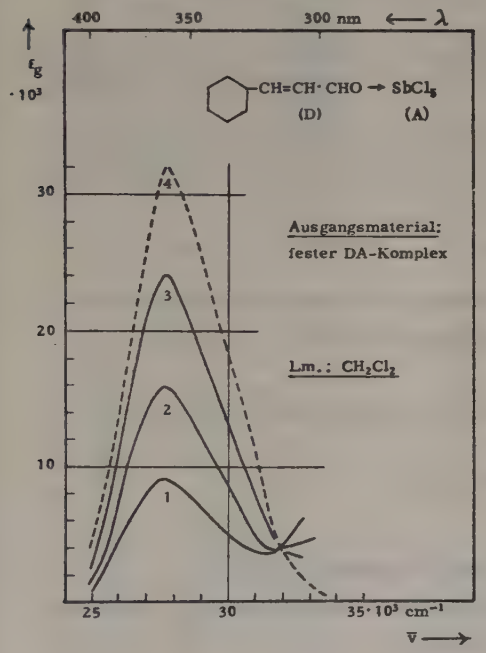


Abb. 13

Absorptionsbanden des synthetisierten Zimtaldehyd-$SbCl_5$-Komplexes

Lösungsmittel: CH_2Cl_2

Ausgangskonzentrationen:

$(DA)_0$ = $3.75 \cdot 10^{-4}$ Mol/l 1)
$7.50 \cdot 10^{-4}$ Mol/l 2)
$15.00 \cdot 10^{-4}$ Mol/l 3)

Die nach den verschiedenen Methoden für den Zimtaldehyd-Komplex gemessenen Werte stimmen demnach befriedigend überein. Mittel aus allen Werten ist $\lg K_B = 3.50$.

Methode	$\lg K_B$
Indikator	3.50 ± 0.03
direkt	3.51 ± 0.04
synth. Komplex	3.38 ± 0.04
UR	3.59 ± 0.17

Tabelle 8 Bildungskonstante des synthetisierten Zimtaldehyd-$SbCl_5$-Komplexes in CH_2Cl_2, direkt gemessen.

Mittelwerte: $K_B = (2.18 \pm 0.2) \cdot 10^3$ und $\lg K_B = 3.388 \pm 0.04$
(Alle Konzentrationen in Mol/l · 10^{-4})

$(DA)_0$	E_{1cm} 360 nm	(DA)	(D)	$K_B \cdot 10^{-3}$	$K_B \cdot 10^{-3}$ Mittel
15.0	26.0	8.15	6.85	1.73	
	26.0	8.15	6.85	1.73	2.05
	30.0	9.43	5.57	3.03	
	26.0	8.15	6.85	1.73	
7.50	11.5	3.58	3.92	2.32	
	12.7	3.96	3.54	3.14	2.37
	10.0	3.13	4.37	1.64	
3.75	4.30	1.34	2.41	2.31	
	4.00	1.25	2.50	2.00	2.17
	4.20	1.31	2.44	2.19	

Eine Spaltung der Komplexe in ein Ionenpaar in Analogie zu Angaben von KLAGES und Mitarbb. (21) für Ätheraddukte in fl. SO_2:

(14)

$$Ph\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}\overset{\delta+}{O}\rightarrow\overset{\delta-}{SbCl_5} \rightleftharpoons \underset{I}{[Ph\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}\overset{\oplus}{O}\rightarrow SbCl_4]^+}Cl^-$$

bzw. $\underset{I}{[Ph\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}\overset{\oplus}{O}\rightarrow SbCl_4]^+}SbCl_6^-$

tritt nicht ein, genau so wenig wie bei dem Pentaenal-Addukt.
Die Bande des Kations I müsste gegenüber dem Addukt langwellig verschoben sein. Sie müsste etwa demjenigen des Kations

$$[Ph\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}\overset{\oplus}{O}\rightarrow COCH_3]^+SbCl_6^-$$

entsprechen, das λ_{max} = 385 nm hat. Für Phenylundecapentaenal sollte das entsprechende Kation zwischen 650 u. 690 nm liegen, während tatsächlich nur 585 nm gefunden wird. Würde ein Dissoziationsgleichgewicht für ein Ionenpaar bestehen, so müsste man noch etwa 2 % als Kation vorliegendes Addukt optisch durchaus erkennen können. Da dies nicht der Fall ist, kann, wenn überhaupt, nur ein verschwindender Teil als Ionenpaar vorliegen.

Prinzipiell kann allgemein das Gleichgewicht sein:

$$\text{Ph-(CH=CH)}_n\text{-CH=O} \;\underset{\text{I}}{\overset{\text{SbCl}_5}{\rightleftharpoons}}\; \text{Ph-(CH=CH)}_n\text{-CH=}\overset{\delta+}{\underset{}{\text{O}}}\rightarrow\overset{\delta-}{\text{SbCl}_5} \;\overset{\text{II}}{\rightleftharpoons}$$

$$\overset{\text{II}}{\rightleftharpoons}\; [\text{Ph-(CH=CH)}_n\text{-CH=}\overset{\oplus}{\text{O}}\rightarrow\text{SbCl}_4]^+\text{Cl}^- \quad \text{bzw.} \qquad (15)$$

$$[\text{Ph-(CH=CH)}_n\text{-CH=}\overset{\oplus}{\text{O}}\rightarrow\text{SbCl}_4]^+\text{SbCl}_6^-$$

Das Gleichgewicht II liegt aber in CH_2Cl_2 völlig auf der Seite des Adduktes $\text{Ph-(CH=CH)}_n\text{-CH-}\overset{\delta+}{\text{O}}\rightarrow\overset{\delta-}{\text{SbCl}_5}$.

Die folgenden Messungen (Abb. 14, 15 u. 16 und Tabelle 9) beziehen sich auf einen Vergleich bei 7-Phenylheptatrienal.

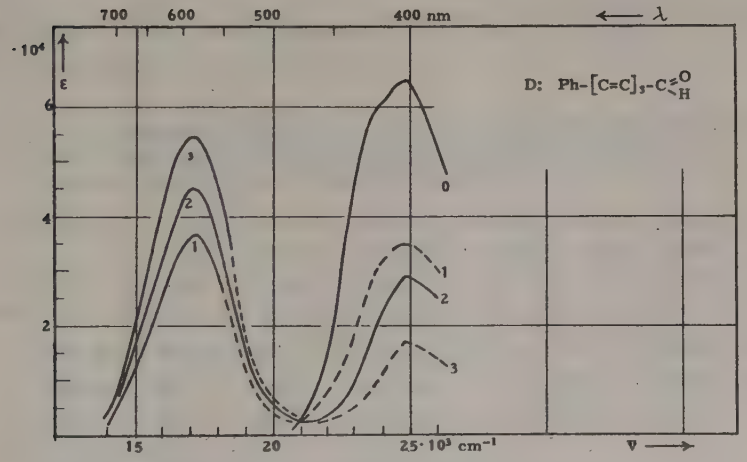


Abb. 14 Das Indikatorgleichgewicht $D_i + A \rightleftharpoons D_iA$ in Anwesenheit von Trienal = D.

Lm.: CH_2Cl_2.

Die Werte von (D_i), (A) und (D) sind in der Tabelle 9 zusammengefasst.

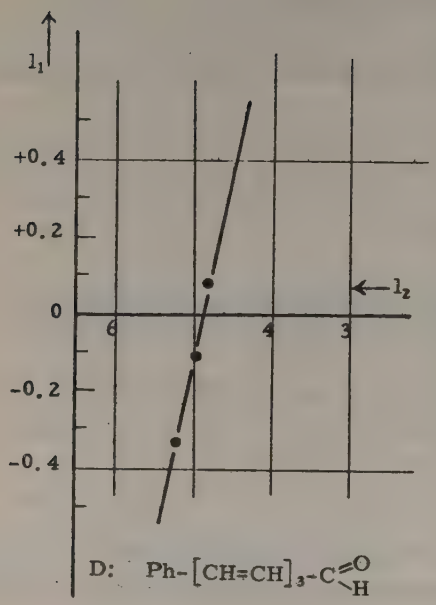


Abb. 15
Die Gleichgewichtsgerade von
D + A $\rightleftharpoons$ DA mit D = Trienal
Lm.: CH_2Cl_2

Tabelle 9 Bildungskonstante des Trienal-$SbCl_5$-Komplexes in CH_2Cl_2, indirekt gemessen (Indikatormethode). Konstante Konz.: $(D_i)_0 = 9.1 \cdot 10^{-6}$ Mol/l. (Alle Konzentrationen in Mol/l.)

Nr.	$(A)_0$ 10^5	$(D)_0$ 10^5	(D_i) 10^6	(D_iA) 10^7	(A) 10^6	(DA) 10^5	(D) 10^5	lg K_B
1	12.40	40.00	4.95	4.15	5.25	11.45	28.50	4.880
2	6.20	13.30	4.05	5.15	8.00	4.89	8.40	4.860
3	6.20	8.30	2.90	6.20	13.50	4.23	4.07	4.889
							Mittel:	4.879 ± 0.03

Zum Vergleich sei die Gleichgewichtsgerade einer direkten Vermessung beigefügt, die wir der Dissertation von H. CASPERS (22) entnehmen (Abb. 16). Wir erhalten so lg K_B = 4.50.
Die Messungen wurden bei λ_{DA} = 480 nm und mit $\epsilon_{DA} = 60.0 \cdot 10^3$ durchgeführt.

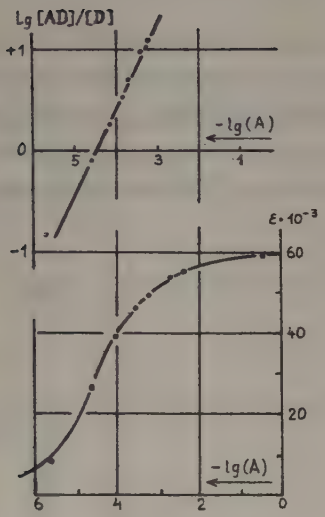


Abb. 16 Das Gleichgewicht zwischen Trienal und $SbCl_5$ in CH_2Cl_2 direkt vermessen.

oben: die Gleichgewichtsgerade

unten: $\varepsilon_{480\ nm}$ als Funktion von $-\lg(SbCl_5) = -\lg(A) = P_{SbCl_5}$

Auch hier ist die Übereinstimmung befriedigend. Die indirekte Methode erlaubt also eine Bestimmung von lg K_B.

3. Bildungskonstante der $SbCl_5$-Komplexe von Benzaldehyd und Acetophenon

Die indirekten Messungen der Gleichgewichte des Benzaldehyds und Acetophenons, bei denen eine direkte optische Messung nicht möglich ist, sind in den Abb. 17-19 und in den Tabellen 10 und 11 zusammengestellt. Es wurden jeweils auch die zur Berechnung herangezogenen Banden des Pentaenal-Gleichgewichtes in Gegenwart des Donators angegeben, um zu zeigen, dass hier keine Sekundärreaktion eintritt.

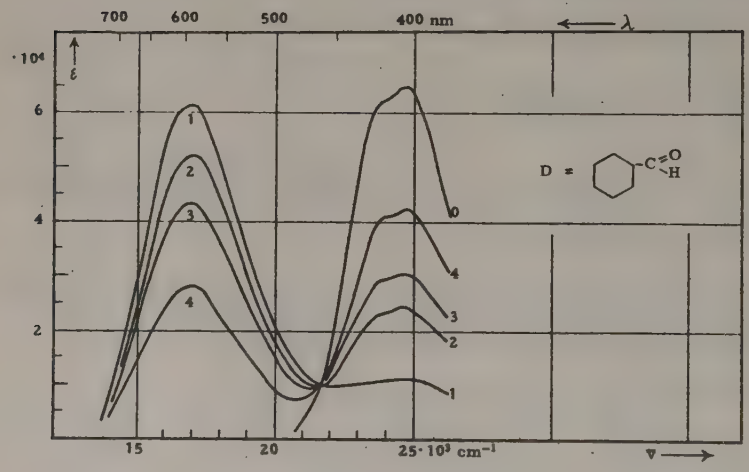


Abb. 17 Das Indikatorgleichgewicht $D_i + A \rightleftharpoons D_iA$ in Anwesenheit von Benzaldehyd

$(D_i)_o$: $11.6 \cdot 10^{-6}$ Mol/l

$(A)_o$: 1) $20.10 \cdot 10^{-4}$ Mol/l
2-4) $4.15 \cdot 10^{-5}$ Mol/l

$(D)_o$: 1) $29.4 \cdot 10^{-2}$ Mol/l
2) $1.18 \cdot 10^{-2}$ "
3) $2.36 \cdot 10^{-2}$ "
4) $5.4 \cdot 10^{-2}$ "

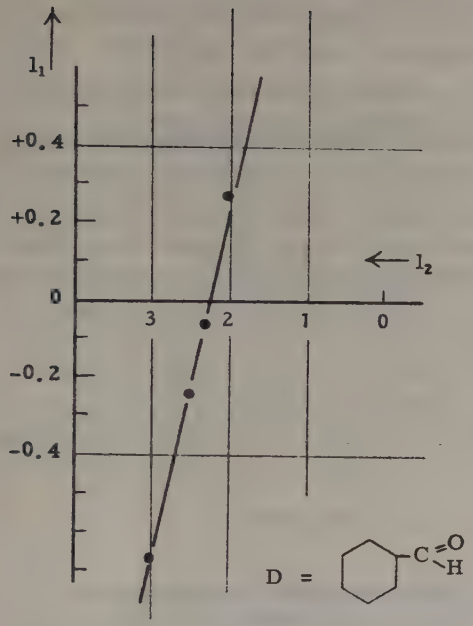


Abb. 18

Die Gleichgewichtsgerade von Benzaldehyd und $SbCl_5$

Lösungsmittel: CH_2Cl_2

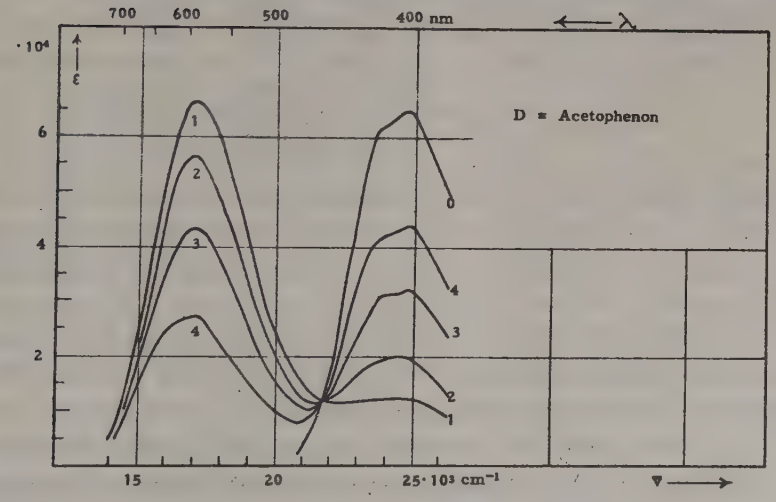


Abb. 19 Das Indikatorgleichgewicht $D_i + A \rightleftharpoons D_iA$ in Anwesenheit von Acetophenon. Lm.: CH_2Cl_2

Für die Konzentrationen siehe Tabelle 11.

Tabelle 10 Bildungskonstante des Benzaldehyd-$SbCl_5$-Komplexes in CH_2Cl_2, indirekt gemessen. Konstante Konz.: $(D_i)_o = 11.9 \cdot 10^{-6}$ Mol/l. (Alle Konzentrationen in Mol/l.)

Nr.	$(A)_o$ 10^4	$(D)_o$ 10^2	(D_i) 10^6	(D_iA) 10^6	(A) 10^6	(DA) 10^5	(D) 10^2	lg K_B
1	20.60	29.4	2.1	9.8	29.6	202.0	29.2	2.37
2	0.415	1.18	4.4	7.8	11.0	2.3	1.18	2.25
3	0.415	2.36	5.5	6.4	7.3	2.78	2.36	2.20
4	0.415	5.4	7.75	4.15	3.4	3.4	5.4	2.28
							Mittel:	2.27 ± 0.07

Tabelle 11 Bildungskonstante des Acetophenon-$SbCl_5$-Komplexes in CH_2Cl_2, indirekt gemessen. Konstante Konz.: $(D_i)_o = 8.9 \cdot 10^{-6}$ Mol/l. (Alle Konzentrationen in Mol/l.)

Nr.	$(A)_o$ 10^3	$(D)_o$ 10^2	(D_i) 10^6	(D_iA) 10^6	(A) 10^6	(DA) 10^3	(D) 10^3	lg K_B
1	3.00	5.13	1.7	7.2	26.6	2.966	48.3	3.36
2	0.45	1.71	2.65	6.25	15.0	0.429	16.67	3.24
3	0.206	1.71	4.4	4.5	6.4	0.195	16.9	3.25
4	0.103	1.71	6.0	2.9	3.0	0.097	17.0	3.27
							Mittel:	3.28 ± 0.03

Für den Benzaldehyd-Komplex mit $SbCl_5$ erhalten wir so lg K_B = 2.27. Von DILKE und ELEY (10) wurden Werte für die Bildungsenthalpie ermittelt. Nach ihren Versuchen, bei denen der Komplex in der Lösung auskristallisiert, ergibt sich $-\Delta H$ = 21.0 kcal/Mol. Aus den Messungen bei verschiedenen Konzentrationen von $SbCl_5$ lässt sich aus dem Gang der gemessenen Wärmeenergie mit der Konzentration lg K_B = 3.00 abschätzen.

Nach bisher unveröffentlichten Messungen von KRAUSS und Mitarbb. erhält man für den Benzaldehyd-Komplex in Methylenchlorid $-\Delta H$ = 20.4 kcal/Mol.

Hierbei bleibt im Gegensatz zu DILKE und ELEY der Komplex in Lösung. Die Übereinstimmung ist befriedigend. Die Bildungsentropie bei 25°C ergibt sich zu $-\Delta S$ = 53 Cl/Mol. Der Wert schliesst sich den Messungen von DILKE und ELEY an.

Die Bildungsenthalpie des Zimtaldehydkomplexes wird zu $-\Delta H$ = 25.4 kcal/Mol gefunden. Mit dem vorher angegebenen lg K_B = 3.50 erhält man $-\Delta S$ = 70 Cl/Mol. Der Anstieg der Bildungsenthalpie und der Bildungsentropie ist durch die vergrösserte "Resonanz" des Konjuensystems gegeben.
Für den 7-Phenylheptatrienal-$SbCl_5$-Komplex ist $-\Delta H$ = 31.4 kcal/Mol und $-\Delta F$ = 6.63 kcal/Mol (lg K_B = 4.87) und $-\Delta S$ = 82.7 Cl/Mol.

Zum Nachweis der Komplexbildung an der Aldehydgruppe bei Benzaldehyd sei auf das Kapitel UR-Messungen verwiesen. Dort wird auch noch gezeigt, dass es sich um einen 1:1-Komplex handelt.

4. UR-Messungen an Carbonylgruppen-Komplexen

Wir haben in allen Fällen angenommen, dass der Komplex an der Carbonylgruppe gebildet wird. Ein Beweis hierfür ist die Verschiebung der Valenzschwingung der Carbonylbande. Durch das Auftreten eines stärkeren Dipols und damit einer stärkeren Veränderung des Momentes während der Schwingung, sowie die Lockerung der C=O-Bindung in Richtung auf eine 1½fach-Bindung ist anzunehmen, dass

a) die Frequenz langwellig verschoben wird,
b) eine Intensitätssteigerung eintritt.

Für a) muss die Kraftkonstante K kleiner werden. Dies bedeutet für einen als harmonisch angenommenen Oszillator mit $\bar{\nu}^2 = K/(4\pi^2\mu)$ (μ = reduz. Masse), dass $\bar{\nu}$ kleiner wird.
Für b) muss die Intensität und insbesondere die integrale Absorption A der Bande grösser werden, gemäss:

$$A \sim \sum \left(\frac{\partial \mu_D}{\partial Q}\right)^2 \sim \int \sum d\bar{\nu}, \quad \mu_D = \text{Dipolmoment.}$$

TERENIN und Mitarb. (23) haben nun an Aceton gezeigt, dass eine langwellige Verschiebung in Gegenwart von $AlBr_3$, $SnCl_4$, als Acceptor eintritt. Soweit ihre Versuche in Lösung durchgeführt sind, geben sie allerdings kein klares Bild, weil die Versuchsdurchführung nicht maximal ist. Eine Lösung von 1 Mol

Acceptor in 6 Mol Aceton erscheint nicht ideal, weil die Umstände geradezu zu schnellen Folgereaktionen herausfordern, die die Autoren dann auch annehmen müssen. Dies beeinflusst eine eindeutige Aussage.
SUSZ u. Mitarb. (24) haben für einige Carbonylgruppen-Donatoren gezeigt, dass eine beträchtliche langwellige Verschiebung eintritt, die, soweit zu erkennen ist, von der Stärke des Acceptors abhängig ist. Die Verschiebung ist z.B. $HgCl_2 \ll AlBr_3$

Wir haben in unserem Rahmen die Donatoren Crotonaldehyd, Benzaldehyd, Zimtaldehyd, 7-Phenylheptatrienal und Aceton in Gegenwart des Acceptors $SbCl_5$ untersucht. Einige UR-Messungen wurden, als diese Versuche schon längst abgeschlossen waren, von PESTEMER und Mitarb. (17) aus den Bayer-Werken Leverkusen veröffentlicht. Unser erster Bericht an die Deutsche Forschungsgemeinschaft ist im Juni 1959 gegeben, ein weiterer am 1. August 1960. Über Versuche mit BF_3 (als BF_3-Ätherat) wird später berichtet.

Die Messung erfolgte in Lösung. Als Lösungsmittel diente Benzol bzw. CCl_4, beide mit P_2O_5 getrocknet und am Umlauf destilliert. Die Komplexe wurden

1) in der Messlösung selbst erzeugt, wobei das molare Verhältnis Donator/Acceptor variiert wurde, um gleichzeitig gegebenenfalls Gleichgewichte zu vermessen und zu zeigen, dass keine Sekundärreaktionen auftreten,
2) synthetisiert. Die Synthese erfolgt am besten in Analogie zu KLAGES und Mitarbb. (21) durch Zusammengeben der Lösungen in CCl_4 (je etwa 10^{-2} Mol/40 ml). Die auftretende Temperaturerhöhung ist hierbei gering, etwa 6-8°C. Die Komplexe sind in CCl_4 schwer löslich und fallen sofort kristallisiert und rein aus. Die Reinigung erfolgte unter Sicherheitsbedingungen gegen Feuchtigkeit. Die in einer Wägeampulle abgewogene Menge wurde gelöst.

Als Gerät diente der LEITZ-2-Strahlspektrograph (Fabr. Nr. 082), NaCl-Optik und NaCl-Küvetten. Der Abgleich wurde gegen das Lösungsmittel vorgenommen. Die Acceptoren haben in den untersuchten Gebiet 5.5-6.7 µ keine eigene Absorption. Der Untergrund wurde abgeglichen. Sämtliche Messungen wurden mit Spaltprogramm 3 und langsamer Registriergeschwindigkeit durchgeführt. Die Wellenlängenskala war 3fach gedehnt (1 µ = 10 cm). Insoweit in den Tabellen gemessene Extinktionskoeffizienten angegeben sind, gelten diese nur für die gewählten Bedingungen und insbesondere das Spaltprogramm. Sie sind angegeben in $l \cdot Mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ (lg 10). Der Untergrund wurde bei benachbarten Banden durch eine geometrische Tangentenkonstruktion in üblicher Weise berücksichtigt.

Insoweit sich die Banden der verschwindenden und entstehenden Stoffe nicht überschneiden, kann auch von der jeweils zu bestimmenden 100 %-Durchlässigkeitslinie ausgegangen werden.
Die Mittelwerte haben einen Fehler von etwa 5 %. Eine solche Schwankung ist durch die automatischen Fehler des Gerätes gegeben, die hauptsächlich in dem elektrischen Teil zu suchen sind. Wollte man genauer auf etwa 1.5 % messen, so müsste nach unserer Erfahrung ein Grossteil der Verstärkungsanlage abgeschaltet und die Kurven "mit Hand" gemessen werden. In der Zwischenzeit durchgeführte Versuche zeigen, dass man unter dieser Vorsichtsmassnahme im Mittel auf 1 % genau messen kann. Bei dem hier vorliegenden Problem, nämlich der Verschiebung der Carbonylfrequenz erschien es zulässig auf die sehr zeitraubende Messung von Hand zu verzichten und die Automatik zu verwenden, dafür aber einen grösseren Fehler hinsichtlich der Intensität in Kauf zu nehmen.

4.1. Die reinen C=O-Valenzbanden der Donatoren in Lösung

In Tabelle 12 ist die Wellenzahl der UR-Absorptionshauptbande sowie der Extinktionskoeffizient einiger Carbonylgruppen-Donatoren angegeben. Als Lösungsmittel wurde Benzol bzw. CCl_4 verwendet.

Tabelle 12 Wellenzahl $\tilde{\nu}$ der C=O-Valenzschwingung und Extinktionskoeffizient ε_D der untersuchten Donatoren

Donator D	$\tilde{\nu}$ C=O (cm^{-1})	ε_D	Lm.
Crotonaldehyd	1699	510	Benzol
Benzaldehyd	1706	520	Benzol
Zimtaldehyd	1689	630	Benzol
Phenylheptatrienal	1680	815	CCl_4
Aceton	1709	203	Benzol

Die Extinktionskoeffizienten von Benzaldehyd und Crotonaldehyd liegen höher als Literaturangaben vermuten lassen. Wir gehen auf diese Diskrepanz in einer getrennten Arbeit ein. Es handelt sich um einen Effekt der effektiven optischen Spaltbreite. Leider wird bei Veröffentlichungen zumeist diese wesentliche Grösse nicht angegeben, so dass solche Daten eigentlich überhaupt nicht zu gebrauchen sind. In unserem Falle ist in dem angewendeten Wellenlängengebiet die optische Spaltbreite $s \sim 3.9\text{-}4.5\ cm^{-1}$. Für $s/\Delta\tilde{\nu}^{s}_{1/2}$ fanden wir folgende Werte:

Donator D	$s/\Delta\tilde{\nu}^{s}_{1/2}$	$\lg \frac{I_0/I}{T_0/T}$
Crotonaldehyd	0.26	1.05
Benzaldehyd	0.33	1.07
Zimtaldehyd	0.33	1.07
Aceton	0.26	1.05

$\Delta\tilde{\nu}^{s}_{1/2}$ ist die Halbwertsbreite der Bande für den Spalt s. Die Abweichung vom Idealwert lg I_0/I nach RAMSAY (25) unter Annahme einer Lorentzkurve gibt die letzte Spalte (lg T_0/T ist die gemessene Extinktion). Im Durchschnitt würden unsere Werte noch 6 % unter den Idealwerten liegen. Da aber nur relative Messungen durchgeführt wurden, spielt dies keine Rolle. Für das noch vorhandene Spaltprogramm 5 wird die optische Halbwertsbreite s = 2.20-2.30 cm^{-1} und $s/\Delta\tilde{\nu}^{s}_{1/2}$ ist 0.19, was lg $\frac{I}{I}0 \;/\; \frac{T}{T}o$ = 1.03 ergibt. Da das Spaltprogramm 3 aber messtechnisch günstiger lag, wurde dieses verwendet.
Da wir in jeweils 10 Messreihen mit der Automatik innerhalb 4 %-Schwankungen die gleichen Werte erhielten, verwenden wir diese bei den Komplexmessungen.

4.2. Die C=O-Valenzbanden der $SbCl_5$-Komplexe in Lösung

a) Crotonaldehyd-Komplex

In Abb. 20 sind die Banden für den Crotonaldehydkomplex aus einer Versuchsreihe angegeben. Der Komplex wurde in der Küvette erzeugt.

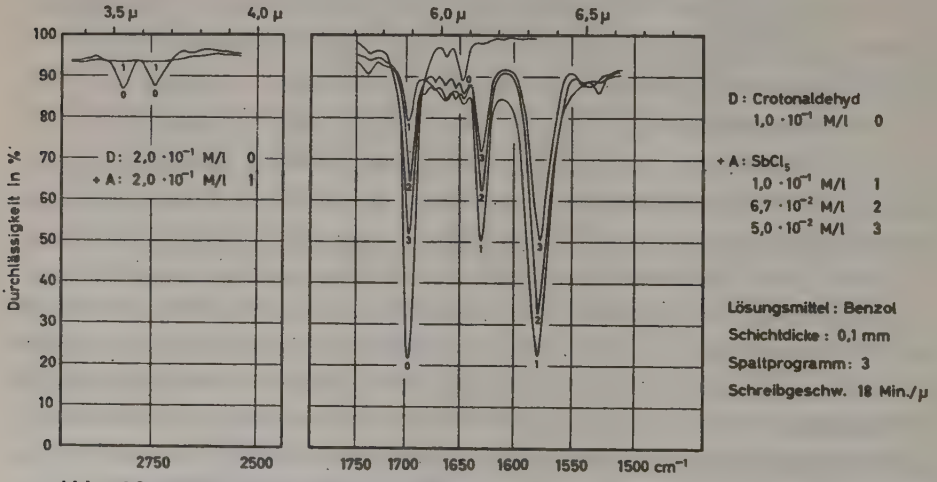


Abb. 20 UR-Absorptionsbanden des Crotonaldehyds D (1699 cm^{-1}) sowie des $SbCl_5$-Komplexes DA (1576 cm^{-1}) in Benzol

Die Zuordnung der Banden geschah über die Extinktionskoeffizienten . Wir gingen von der Annahme aus, dass die Intensität der komplexgebundenen Carbonylbande nicht kleiner sein kann als die der reinen Carbonylbande. In der Tabelle 13 ist die Auswertung der Abb. 20 angegeben.

Tabelle 13 Extinktionskoeffizienten ε_g [3]) und Zuordnung der UR-Absorptionsbanden des Crotonaldehyds D und des $SbCl_5$-Komplexes DA in Benzol. Die Konzentrationen $(D)_o$ und $(A)_o$ sind in Abb. 20 enthalten

Wellenzahl $\bar{\nu}$ der Bande in cm^{-1}	Zuordnung der Bande	Extinktionskoeffizienten ε_g (berechnet aus den Banden der Abb. 20)			
		Bande 0	Bande 3	Bande 2	Bande 1
1699	C=O Aldehyd	520	293	160	70
1645	C=C (konj.) Aldehyd	49	18	schw.	-
1630	C=C (konj.) Komplex	-	97	162	255
1576	C=O Komplex	-	260	430	590

Im Komplex ist demnach bei weitem die Bande 1576 cm^{-1} die stärkste und kann somit der Carbonylschwingung im Komplex zugeordnet werden. Die deutlich auftretende Bande bei 1630 cm^{-1} ist der C=C-Doppelbindung innerhalb des konjugierten Systems des Komplexes zuzuordnen. Über die jeweils bei 1699 cm^{-1} gemessene Extinktion kann der verbliebene Aldehyd berechnet werden. Unter Annahme eines 1:1-Komplexes ergibt sich dann durch Differenzbildung die Konzentration des Komplexes und hieraus der Extinktionskoeffizient des reinen Komplexes. In der Tabelle 14 sind die Werte zusammengestellt.

---

[3]) (gemessener Extinktionskoeffizient) $\varepsilon_g = \frac{E_{1cm}}{(D)_o}$

während $\varepsilon_D = \frac{E_{1cm}}{(D)}$ bzw. $\varepsilon_{DA} = \frac{E_{1cm}}{(DA)}$ ist.

Tabelle 14 Extinktionskoeffizient $\varepsilon_{D\,A}$ des Crotonaldehyd-$SbCl_5$-Komplexes D A bei 1576 cm^{-1} in Benzol.
(Alle Konzentrationen in Mol/l · 10^{-2})

$(D)_0$	$(A)_0$	(D)	(D A)	$\varepsilon_{D\,A}$ bei 1576 cm^{-1}
10.0	5.00	5.70	4.30	605
10.0	6.70	3.20	6.80	632
10.0	10.00	1.30	8.70	680
				Mittel: 640

Die Annahme eines 1:1-Komplexes mit $SbCl_5$ ist auch durch verschiedene andere Messungen sichergestellt und ist nach der Koordinationszahl 6 für $SbCl_5$ auch zu erwarten.

Unter Ansatz des harmonischen Oszillators wird das Verhältnis der Kraftkonstanten $K_{Ald}/K_{Kom} = 1.18$.

Die Halbwertsbreite der Aldehydbande ist im Mittel: 9 cm^{-1}, die des Komplexes 12 cm^{-1}, somit wird das Verhältnis der integralen Absorption

$$\frac{A_{Kom}}{A_{Ald}} = \frac{7.68 \cdot 10^3}{4.57 \cdot 10^3} = 1.90$$

Es wurde auch noch die Aldehyd-Doppelbande 2829/2756 cm^{-1} vermessen, die einer CH-Oberschwingung an der Carbonylgruppe zugeordnet wird. Die Bande verschwindet in dem Ausmass der Bildung des Komplexes.

b) Benzaldehyd-Komplex

In der Abb. 21 sind die Banden für den Benzaldehyd-Komplex aus einer Versuchsreihe angegeben. Der Komplex wurde in der Küvette erzeugt.

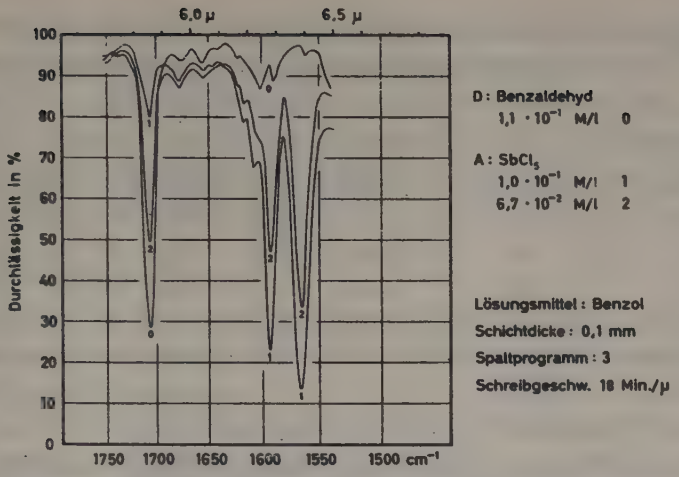


Abb. 21 UR-Absorptionsbanden des Benzaldehyds D (1706 cm^{-1}) und des $SbCl_5$-Komplexes DA (1563 cm^{-1}) in Benzol

In der Tabelle 15 ist die Auswertung zusammengestellt.

Tabelle 15 Extinktionskoeffizienten ε_g und Zuordnung der UR-Absorptionsbanden des Benzaldehyds D und $SbCl_5$-Komplexes DA in Benzol. Die Konzentrationen sind in Abb. 21 enthalten

Wellenzahl $\bar{\nu}$ der Bande in cm^{-1}	Zuordnung der Bande	Extinktionskoeffizienten ε_g (berechnet aus den Banden der Abb. 21)		
		Bande 0	Bande 2	Bande 1
1706	C=O Aldehyd	522	268	79
1595 1583	Phenylring (Aldehyd)	33 30	- -	- -
1592	Phenylring (Komplex)	-	226	560
1563	C=O Komplex	-	364	730

Die Bande 1563 cm^{-1} ist bei weitem die stärkste und wird daher der komplexgebundenen Carbonylgruppe zugeordnet. Die Bande bei 1592 cm^{-1} möchten wir einer Ringschwingung des konjugierten Phenylrings zuordnen, die unter Einfluss der Komplexbildung verstärkt wird. In der Tabelle 16 sind einige Daten für den synthetisierten Komplex angegeben. Die Komplexkonzentration wurde variiiert.

Tabelle 16 Extinktionskoeffizienten ε_g des synthetisierten Benzaldehyd-$SbCl_5$-Komplexes DA in Benzol

Komplex $(DA)_0$ in Mol/l · 10^{-2}	ε_g (1706 cm^{-1})	ε_g (1603 cm^{-1})	ε_g (1590 cm^{-1})	ε_g (1563 cm^{-1})
1.30	145	Schu.[x])	224	466
5.25	86	Schu.	334	591
10.5	36	Schu.	455	660

[x]) Schu. = Schulter

Die Daten des Komplexes sind in Übereinstimmung mit dem in Lösung hergestellten. Gleichzeitig macht sich bei den kleinen Konzentrationen das Gleichgewicht bemerkbar. Wir schätzen mit der Bande 1706 cm^{-1} wieder die jeweilige Konzentration des Aldehyds ab und ermitteln durch Differenzbildung $(D)_0$-(D) die Komplexkonzentration. Wir erhalten so die Werte der Tabelle 17.

Tabelle 17 Berechnung des Extinktionskoeffizienten ε_{DA} bei 1563 cm^{-1} sowie der Bildungskonstanten des (synth.) Benzaldehyd-$SbCl_5$-Komplexes DA in Benzol. (Alle Konzentrationen in Mol/l · 10^{-2})

$(DA)_0$	(D)	$(DA) = (DA)_0-(D)$	ε_{DA} bei 1563 cm^{-1}	lg K_B
10.5	0.69	9.8	706	-
6.00	0.60	5.2	682	-
5.25	0.87	4.4	705	2.74
1.30	0.38	0.92	658	2.81
			Mittel: 688 ± 23	

Die lg K_B-Werte mit 2.74 bzw. 2.81 sind in befriedigender Übereinstimmung mit DILKE und ELEY (10), sowie mit den vorher angegebenen Werten. Das Verhältnis der Kraftkonstanten ist K_{Ald}/K_{Kom} = 1.21. Das Verhältnis der integralen Absorption ist: $A_{Kom}/A_{Ald} = \frac{7.58 \cdot 10^3}{5.20 \cdot 10^3}$ = 1.46.

Die Halbwertsbreiten der Banden ergeben sich im Mittel aus 10 Messungen zu Aldehyd: 10 cm^{-1}, Komplex: 11 cm^{-1}.

Wir haben nicht mit Aktivitäten gerechnet, weil diese unbekannt sind.

Eine in der Zwischenzeit durchgeführte Versuchsreihe mit $(DA)_0 = 6.00 \cdot 10^{-3}$ Mol/l ergab den Wert $\lg K_B = 2.80$, so dass wir glauben, dass die Vernachlässigung des Aktivitätskoeffizienten in diesem Konzentrationsbereich zulässig war. Es sei bemerkt, dass die Durchmessung der in gut verschlossenen Küvetten aufbewahrten Lösungen nach 24 Stunden die gleichen Werte ergaben. Die Komplexe waren also stabil.

c) Zimtaldehyd-Komplex

In der Abbildung 22 finden sich die Banden für den Zimtaldehydkomplex. Der Komplex wurde in der Küvette erzeugt. Die Auswertung der Versuchsreihe ist in der Tabelle 18 angegeben.

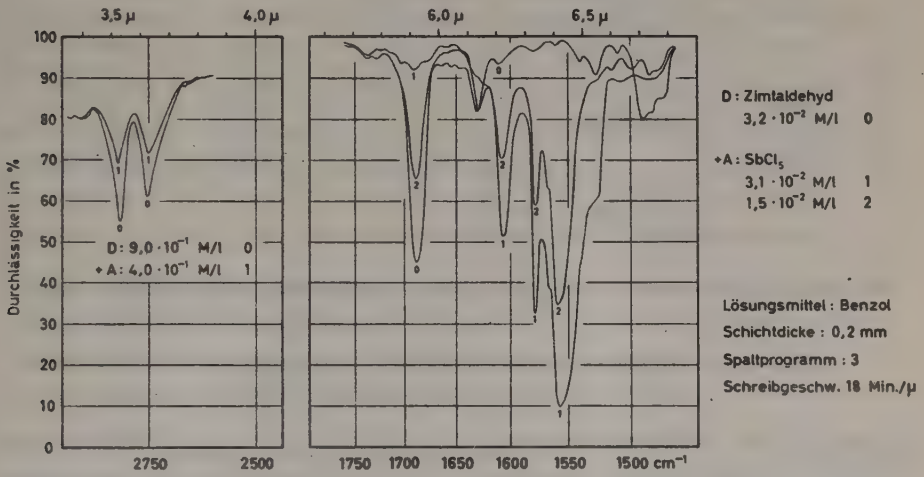


Abb. 22 UR-Absorptionsbanden des Zimtaldehyds D (1689 cm^{-1}) sowie des $SbCl_5$-Komplexes DA (1554 cm^{-1}) in Benzol

Tabelle 18 Extinktionskoeffizienten ε_g und Zuordnung der UR-Absorptionsbanden des Zimtaldehyds D und $SbCl_5$-Komplexes DA in Benzol (Die Konzentrationen $(D)_0$ und $(A)_0$ sind in der Abb. 22 enthalten).

Wellenlänge $\bar{\nu}$ der Bande in cm^{-1}	Zuordnung der Bande	Extinktionskoeffizienten ε_g (berechnet aus den Banden der Abb. 22)		
		Bande 0	Bande 2	Bande 1
1689	C=O Aldehyd	635	260	-
1634 1630	C=C (konj.) Aldehyd	158 -	- 62	- -
1604 1582	Phenylring (Aldehyd)	20 23		
1603	Phenylring (?) (Komplex)	-	160	344
1574	C=C Komplex (?)	-	227	494
1563		-	Schu.	Schu.
1554	C=O Komplex	-	520	1090

Für einen synthetischen Komplex ergeben sich die Werte der Tabelle 19.

Tabelle 19 Extinktionskoeffizienten ε_g des synthetisierten Zimtaldehyd-$SbCl_5$-Komplexes DA in Benzol

Komplex $(DA)_0$ in $Mol/l \cdot 10^{-2}$	Extinktionskoeffizient ε_g bei				
	1686 cm^{-1}	1631 cm^{-1}	1603 cm^{-1}	1572 cm^{-1}	1554 cm^{-1}
0.30	190	Schu.	230	360	790
0.60	108	"	167	310	840
1.25	72	"	250	350	940
5.00	50	"	260	365	1070

Die Bande bei 1554 cm^{-1} ist die stärkste und daher der Valenzschwingung der komplexgebundenen Carbonylgruppe zuzuordnen. Die der reinen Substanz bei 1634 cm^{-1} zuzuordnende Valenzschwingung der konjugierten C=C-Bindung scheint nach langen Wellen verschoben in der Bande 1603 cm^{-1} enthalten zu sein, die aber gleichzeitig (ähnlich wie beim Benzaldehyd) Ringschwingungen des komplexgebundenen Phenylrings enthält.

Eine Auswertung der Messergebnisse hinsichtlich der vorhandenen Konzentration von Donator und Donator-Acceptor-Komplex sowie hinsichtlich des Extinktionskoeffizienten der Bande 1554 cm^{-1} und der Bildungskonstanten des Komplexes gibt die Tabelle 20.

Tabelle 20 Berechnung des Extinktionskoeffizienten ε_{DA} bei 1554 cm^{-1} sowie der Bildungskonstanten des (synth.) Zimtaldehyd-$SbCl_5$-Komplexes DA in Benzol. (Alle Konzentrationen in $Mol/l \cdot 10^{-2}$)

Komplex $(DA)_0$	(D)	$(DA) = (DA)_0-(D)$	ε_{DA} bei 1554 cm^{-1}	lg K_B
5.0	0.40	4.6	1116	3.46
1.25	0.16	1.09	1050	3.63
0.60	0.10	0.50	1050	3.70
0.30	0.09	0.20	1130	3.40
			Mittel: 1086 $\pm$ 33	

Für die Bildungskonstante erhält man so lg K_B = 3.59. Der direkt durch die Absorptionsbande 360 nm ermittelte Wert ist lg K_B = 3.51. Nach der indirekten Methode (siehe Seite 19) erhält man lg K_B = 3.50.
Das Verhältnis der Kraftkonstanten ist K_{Ald}/K_{Kom} = 1.20.

Die Übereinstimmung kann als befriedigend bezeichnet werden. Für Zimtaldehyd wurde auch die Bande 2835/2765 cm^{-1} vermessen, die für Aldehyde charakteristisch ist. Sie verschwindet in dem Masse wie der Komplex sich bildet. Zwei Werte befinden sich in der Tabelle 21.

Tabelle 21 Extinktionskoeffizienten ε_g des Zimtaldehyds in Benzol bei 2835 und 2765 cm^{-1} in Abhängigkeit von der $SbCl_5$-Konzentration

Zimtaldehyd $(D)_0$ in $Mol/l \cdot 10^{-1}$	$(A)_0$ in $Mol/l \cdot 10^{-1}$	ε_g bei 2835 cm^{-1}	ε_g bei 2765 cm^{-1}
9.0	0.0	19.4	15.0
9.0	4.0	8.9	7.2

d) 7-Phenylheptatrienal-Komplex

Die Messungen sind hier schwieriger, weil die Substanz schwerer löslich ist und zum anderen sich die C=C-Frequenz und die Ringfrequenzen überdecken. Trotzdem lässt sich die Bandenverschiebung gemäss der Abb. 23 deutlich erkennen. Der Komplex wurde in der Küvette erzeugt.

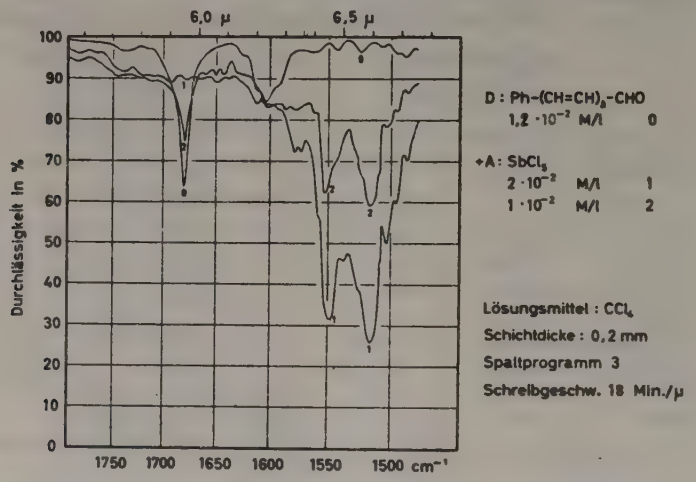


Abb. 23 UR-Absorptionsbanden des 7-Phenylheptatrienals D (1679 cm^{-1}) sowie des $SbCl_5$-Komplexes DA (1515 cm^{-1}) in CCl_4

Die Zuordnung der Frequenzen ergibt die Tabelle 22

Tabelle 22 Extinktionskoeffizienten ε_g und Zuordnung der UR-Absorptionsbanden des 7-Phenylheptatrienals D und des $SbCl_5$-Komplexes DA in CCl_4. Die Konzentrationen $(D)_0$ und $(A)_0$ sind in Abb. 23 angegeben

Wellenzahl $\tilde{\nu}$ der Bande in cm^{-1}	Zuordnung der Bande	Extinktionskoeffizienten ε_g (berechnet aus den Banden der Abb. 23)		
		Bande 0	Bande 2	Bande 1
1679	C=O Aldehyd	815	370	-
1550		-	500	1200
1515	C=O Komplex	-	585	1400

Die C=C-Bande ist mit den Ringschwingungen gemeinsam. Sie verschiebt vom Zimtaldehyd an langsam langwellig. Sie ist nach Messungen von PAHL in unserem Laboratorium noch beim 5-Phenyldienal getrennt zu erkennen und dann wieder deutlich langwelliger als die Ringschwingungen beim 11-Phenylpentaenal.

Das Verhältnis der Kraftkonstanten der Carbonylbanden ergibt sich zu $K_{Ald}/K_{Kom} = 1.22$.

e) Aceton-Komplex

Zum Vergleich wurde auch noch der Acetonkomplex vermessen. TERENIN und Mitarb. (23) haben die Komplexbildung in Gegenwart von $AlBr_3$ und $SnCl_4$ untersucht. Im festen Komplex finden sie die C=O-Valenzschwingungen bei 1630 cm^{-1} gegenüber Aceton mit 1710 cm^{-1}. In Lösung messen sie eine Bande 1545 cm^{-1} neben einer solchen bei 1630 cm^{-1}. In ihrer letzten Arbeit vermuten sie daher mit Recht, dass die Bande 1545 cm^{-1} nicht, wie ursprünglich angenommen, der Carbonylgruppe des Acetonkomplexes zukommt, sondern von einer Folgereaktion, bei der Furon bzw. Mesityloxyd gebildet wird, herrührt. Die Bande bei 1630 cm^{-1} soll nunmehr der komplexgebundenen Carbonylgruppe zukommen. Da die Messungen in Lösungen von 1 Mol Halogenid und 6 Mol Aceton durchgeführt sind, haben wir Verhältnisse die geradezu prädestiniert für Folgereaktionen sind. Für unsere Messungen sei die Abbildung 24 angeführt.

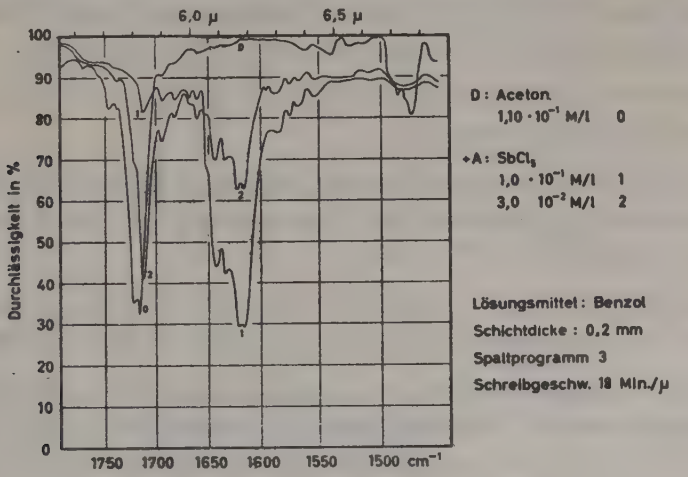


Abb. 24 UR-Absorptionsbanden des Acetons D (1710 cm^{-1}) sowie des $SbCl_5$-Komplexes DA (1615 cm^{-1}) in Benzol

Die Auswertung gibt die Tabelle 23

Tabelle 23 Extinktionskoeffizienten ε_g und Zuordnung der UR-Absorptionsbanden des Acetons D sowie des $SbCl_5$-Komplexes DA in Benzol. Die Konzentrationen $(D)_0$ und $(A)_0$ sind in Abb. 24 angegeben

Wellenzahl $\bar{\nu}$ der Bande in cm^{-1}	Zuordnung der Bande	Extinktionskoeffizienten ε_g (berechnet aus den Banden der Abb. 24)		
		Bande 0	Bande 2	Bande 1
1709	C=O Keton	203	160	19
1720	"	Schu.		
1639		-	29	65
1615	C=O Komplex	-	51	208

Hiermit ist klargestellt, dass die Bande 1615 cm^{-1} der Valenzschwingung der komplexgebundenen Carbonylgruppe entspricht. Für die Bande 1615 cm^{-1} ergibt sich wie vorher berechnet, der Extinktionskoeffizient für den reinen Komplex zu 208. Somit dürfte also klargestellt sein, dass die Bande 1545 cm^{-1} in Übereinstimmung mit der Annahme von TERENIN und Mitarb. (23) einem Folgeprodukt zukommt. Für das Verhältnis der Kraftkonstanten unter Voraussetzung des harmonischen Oszillators ergibt sich $K_{Ald}/K_{Kom} = 1.12$.

In Tabelle 24 sind nocheinmal die Bandendaten der Carbonylfrequenz zusammengestellt für $SbCl_5$ als Acceptor.

Am Ende der Tabelle befinden sich Werte von SUSZ und Mitarbb. deren Frequenzverschiebung in der gleichen Grössenordnung liegt wie die unsrige, ähnlich der Acetonwert von TERENIN.

Die letzte Spalte ist das Verhältnis der Kraftkonstanten des harmonischen Oszillators der C=O-Schwingung von dem jeweiligen Donator zum Komplex.

Mit grosser Vorsicht möchten wir, vorbehaltlich weiterer Messungen, die durchgeführt werden, annehmen, dass die relative Frequenzverschiebung $\Delta\bar{\nu}/\bar{\nu}_0$ der Carbonylschwingung parallel zur Änderung der Stärke des Donators geht.

Die Abb. 25 zeigt $\Delta\bar{\nu}/\bar{\nu}_0$ gegenüber der Wellenzahl der Grundbande ($N/_2 \rightarrow N/_2 + 1$) des jeweiligen Donators als relatives Mass für das Ionisierungspotential.

Tabelle 24 Zusammenstellung der Bandendaten der C=O-Schwingung

Donator D	$\bar{\nu}_0 \cdot cm^{-1}$	ε	$SbCl_5$ $\bar{\nu} \cdot cm^{-1}$	ε	$\Delta\bar{\nu}$	$\Delta\bar{\nu}/\bar{\nu}_0$	$K_{Ald.}/K_{Kom.}$
Crotonaldehyd	1699	510	1576	640	123	0,072	1,18
Benzaldehyd	1706	520	1563	690	143	0,084	1,21
Zimtaldehyd	1689	635	1554	1100	135	0,079	1,20
7-Phenyl-heptatrienal	1680	815	1515	1400	165	0,098	1,22
Aceton	1709	203	1615	208	84	0,049	1,12
SUSZ u. Mitarbb. (24)			$TiCl_4$				
Acetophenon	1683	-	1568	-	115	0,069	1,15
Benzophenon	1685	-	1515	-	150	0,089	1,23
TERENIN (23)			$AlBr_3$				
Aceton	1710		1630		80	0,047	1,11

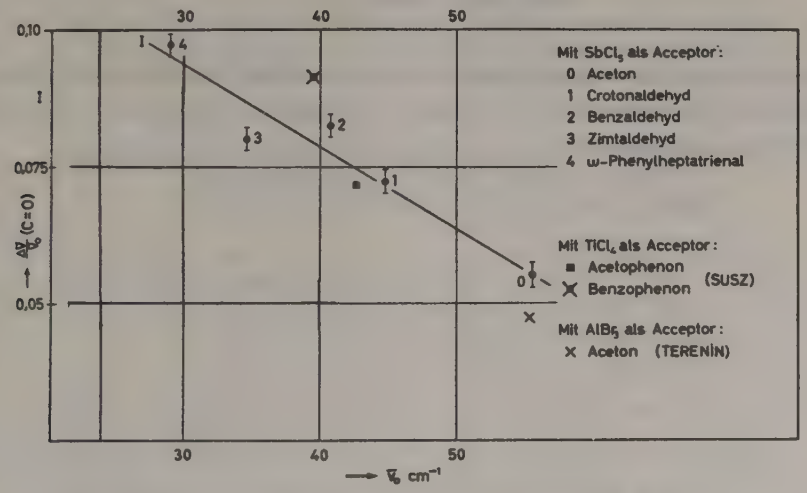


Abb. 25 Die relative Frequenzverschiebung $\Delta\bar{\nu}/\bar{\nu}_0$ der C=O-Schwingung in Abhängigkeit von der Wellenzahl $\bar{\nu}_0$ der Grundbande des Donators.

In der Zwischenzeit von uns durchgeführte Messungen mit variablem Acceptor sollen hier nur zum Vergleich in ihren Zahlenwerten angeführt werden. Es wurden die Acceptoren BF_3 und $SbCl_3$ verwendet.

	BF_3				$SbCl_3$		
Donator D	$\bar{\nu}_0 \cdot cm^{-1}$	$\bar{\nu} \cdot cm^{-1}$	$\Delta\bar{\nu}$	$\Delta\bar{\nu}/\bar{\nu}_0$	$\bar{\nu} \cdot cm^{-1}$	$\Delta\bar{\nu}$	$\Delta\bar{\nu}/\bar{\nu}_0$
Crotonaldehyd	1699	1639	60	0.035	1670	29	0.017
Benzaldehyd	1706	1629	77	0.045	1681	25	0.015
Zimtaldehyd	1689	1620	69	0.041	1645	35	0.021
7-Phenylhepta-trienal	1680	-	-	-	-	-	-

Die letzten Befunde zeigen, dass die Bandenverschiebung auch von der Acceptorstärke des Acceptors abhängt. Wir sagen bewusst nicht Elektronenaffinität des Acceptors, weil auch sterische Verhältnisse eine Rolle spielen können. Danach ist die Reihenfolge

$$SbCl_5 > BF_3 > SbCl_3$$

Dies wird auch aus anderen Messungen erhärtet und kann als allgemein gelten. Dass $SbCl_3$ ein viel schlechterer Acceptor ist als $SbCl_5$, liegt an der Anwesenheit des Elektronenpaares in $SbCl_3$.

5. Bildungskonstante der $SbCl_5$-Komplexe von Tetrahydrofuran, Diäthyläther, Wasser, Dioxan und Anisol

In den folgenden Tabellen und Abbildungen sind die Bandendaten für das Indikatorgleichgewicht in Gegenwart des jeweiligen Donators, sowie die erhaltenen Messwerte zusammengefasst.

a) Tetrahydrofuran:

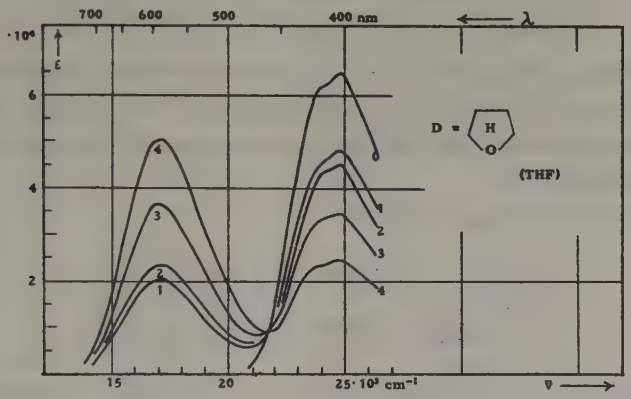


Abb. 26 Das Indikatorgleichgewicht in Anwesenheit von Tetrahydrofuran
Lm.: CH_2Cl_2. (0 = Grundspektrum des Indikators D_i)
Die Konzentrationen sind in der Tabelle 25 zusammengestellt.

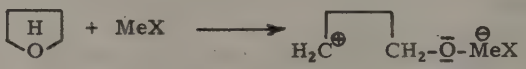
Tabelle 25 Berechnung der Bildungskonstante K_B des THF-$SbCl_5$-Komplexes DA, in CH_2Cl_2. Indikatorkonz.:
$(D_i)_0 = 9.10 \cdot 10^{-6}$ Mol/l (Alle Konz. in Mol/l.)

Nr.	$(A)_0$ 10^5	$(D)_0$ 10^3	(D_i) 10^6	(D_iA) 10^6	(A) 10^6	(DA) 10^3	(D) 10^3	$\lg K_B$
1	6.2	6.55	6.7	2.35	2.2	5.75	6.50	3.60
2	12.4	10.50	6.4	2.75	2.7	11.85	10.38	3.63
3	6.2	3.27	4.9	4.2	5.4	5.24	3.22	3.48
4	12.4	3.27	3.5	5.8	10.4	10.78	3.16	3.51
							Mittel:	3.56 ± 0.04

Tetrahydrofuran in den angewendeten Konzentrationen wird nicht polymerisiert. Interessant in diesem Zusammenhang ist eine ganz neue Angabe von MEERWEIN (15), nach der reines Tetrahydrofuran mit 10^{-3} Mol-% $SbCl_5$ als Katalysator noch

polymerisiert wird. Dies ist in Übereinstimmung mit unserem Gleichgewicht. In diesem Falle liegen etwa $1,4 \cdot 10^{-4}$ Mol/l $SbCl_5$ vor und wegen des Gleichgewichtes genügend Komplex zum Kettenstart.

MEERWEIN hat in diesem Zusammenhang generell die Polymerisation des Tetrahydrofurans behandelt unter Aufbrechen des Ringes:

(16) 

In unserem Falle glauben wir nicht, dass das bipolare Ion entstanden ist, genau so wenig, wie dies bei den UR-Untersuchungen von HOFFMANN und SCHOMBURG (26), sowie in den UR- und Mikrowellenmessungen von ZEIL und Mitarb. (27) angenommen wird.
Es kann allerdings ein Gleichgewicht

(17)

mit sehr wenig Ionen bestehen, das von uns nicht gemessen werden kann aber im Falle der Polymerisation doch wirksam ist.

KLAGES und Mitarbb. (21) haben das Addukt THF-$SbCl_5$ dargestellt. Es ist ein weisser kristallisierter Körper, der sich nach einiger Zeit rot verfärbt. Bei unseren Konzentrationen ist aber eine Folgereaktion nicht anzunehmen.

b) Diäthyläther:

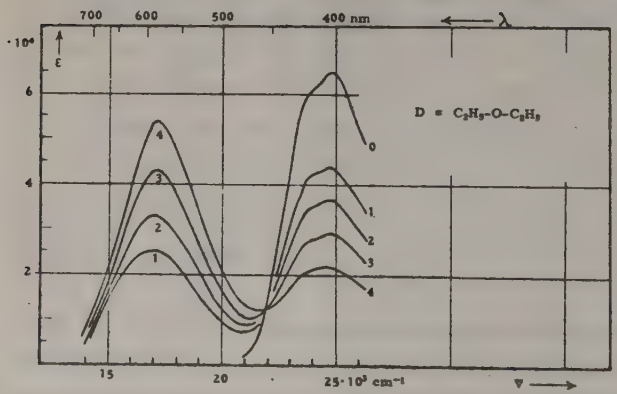


Abb. 27

Das Indikatorgleichgewicht in Anwesenheit von Diäthyläther. Lm.: CH_2Cl_2

Für Konzentrationen siehe Tabelle 26.

(o = GSP des Indikators D_i)

Tabelle 26 Berechnung der Bildungskonstante K_B des Diäthyläther-$SbCl_5$-Komplexes DA, in CH_2Cl_2.
Indikatorkonz.: $(D_i)_0 = 9.90 \cdot 10^{-6}$ Mol/l.
(Alle Konz. in Mol/l)

Nr.	$(A)_0$ 10^5	(D) 10^2	(D_i) 10^6	(D_iA) 10^6	(A) 10^6	(DA) 10^5	(D) 10^2	lg K_B
1	5.14	3.5	6.7	3.2	3.0	4.53	3.5	2.63
2	6.4	3.48	5.6	4.1	4.6	5.53	3.47	2.53
3	5.15	1.95	4.5	5.4	7.6	3.85	1.95	2.42
4	5.15	1.30	3.35	6.65	12.5	3.23	1.30	2.29
							Mittel:	2.47 ± 0.08

c) Wasser:

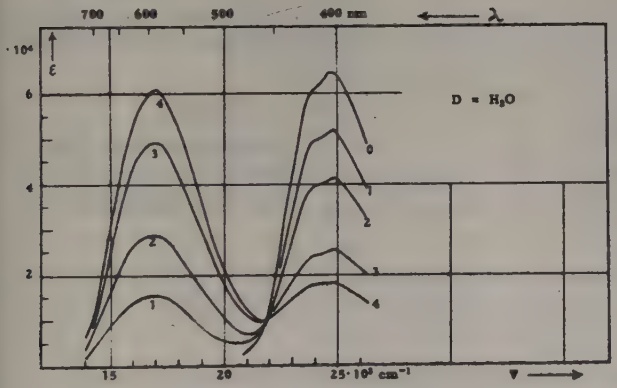


Abb. 28
Das Indikatorgleichgewicht in Anwesenheit von H_2O.
Lm.: CH_2Cl_2
Die Konzentrationen sind in Tabelle 27 enthalten.
(o = GSP des Indikators D_i)

Tabelle 27 Berechnung der Bildungskonstante K_B des H_2O-$SbCl_5$-Komplexes DA, in CH_2Cl_2. Indikatorkonz.:
$(D_i)_0 = 9.8 \cdot 10^{-6}$ Mol/l. (Alle Konz. in Mol/l)

Nr.	$(A)_0$ 10^5	$(D)_0$ 10^2	(D_i) 10^6	(D_iA) 10^6	(A) 10^6	(DA) 10^6	(D) 10^2	lg K_B
1	3.10	4.64	7.8	1.30	1.60	28.1	4.64	2.58
2	3.10	1.67	6.3	3.50	3.50	24.0	1.67	2.61
3	3.10	0.5	3.8	6.00	15.00	15.0	0.5	2.48
4	10.30	1.65	2.4	7.40	19.40	76.0	1.65	2.40
							Mittel:	2.52 ± 0.07

Wasser wirkt also hier nicht als "Dritter Partner" unter Bildung eines Oxoniumsalzes, oder besser gesagt unter Bildung eines Ionenpaar-Komplexes mit dem Pentaenal, sondern lediglich als Inhibitor. Würde ein Ionenpaar, etwa:

$$\left[\text{Ph-(CH=CH)}_5\text{ - CH=}\overset{\oplus}{\underset{\text{H}}{\text{O}}}\right]^+ \text{SbCl}_5\text{OH}^-$$

gebildet, so müsste die Bande zwischen 650 und 690 nm liegen, d.h. die Bande 585 nm müsste in diese übergehen. Dies ist nicht der Fall, sondern es entsteht Pentaenal.

d) 1.4-Dioxan:

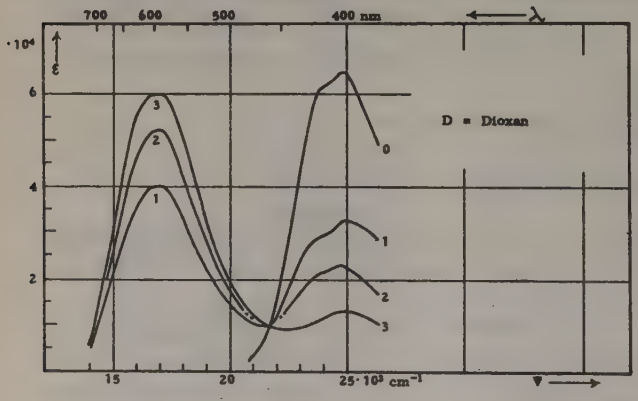


Abb. 29

Das Indikatorgleichgewicht in Anwesenheit von 1.4-Dioxan.

Lm.: CH_2Cl_2

Die Konzentrationen sind in Tabelle 28 enthalten.

(o = GSP des Indikators D_i)

Tabelle 28 Berechnung der Bildungskonstante des 1.4-Dioxan-$SbCl_5$-Komplexes DA, in CH_2Cl_2. Indikatorkonz.: $(D_i)_0 = 9.10 \cdot 10^{-6}$ Mol/l. (Alle Konzentrationen in Mol/l.)

Nr.	$(A)_0$ 10^4	$(D)_0$ 10^2	(D_i) 10^6	(D_iA) 10^6	(A) 10^6	(DA) 10^4	(D) 10^2	lg K_B
1	0.5	3.6	4.6	4.5	6.15	0.394	3.6	2.25
2	2.5	7.8	3.2	5.9	11.2	2.33	7.8	2.41
3	67.0	1.10	1.9	7.2	24.0	66.7	110.0	2.40
							Mittel:	2.35 ± 0.05

e) Anisol:

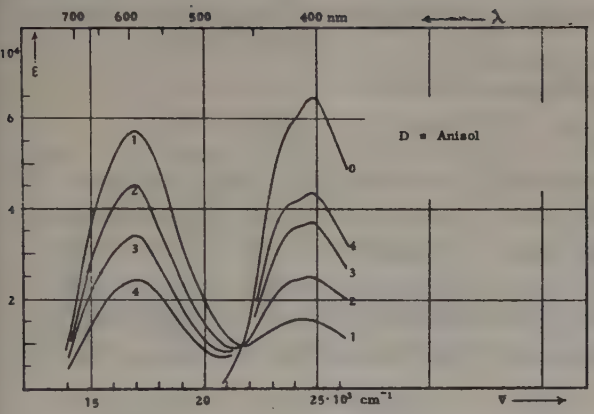


Abb. 30

Das Indikatorgleichgewicht in Anwesenheit von Anisol.

Lm.: CH_2Cl_2

Die Konzentrationen sind in Tabelle 29 zusammengefasst.

(o = GSP des Indikators D_i)

Tabelle 29 Berechnung der Bildungskonstante des Anisol-$SbCl_5$-Komplexes DA, in CH_2Cl_2. Konstante Konzentrationen: Indikator $(D_i)_0$ = $11.7 \cdot 10^{-6}$ und Acceptor $(A)_0$ = $6.20 \cdot 10^{-5}$ Mol/l. (Alle Konzentrationen in Mol/l.)

Nr.	$(D)_0$ 10^0	(D_i) 10^6	(D_iA) 10^6	(A) 10^6	(DA) 10^5	(D) 10^0	lg K_B
1	0.76	2.80	8.90	20.0	3.30	0.76	0.33
2	1.52	4.55	7.15	10.0	4.49	1.52	0.47
3	2.29	6.65	5.05	4.80	5.20	2.29	0.67
4	3.05	7.90	3.80	3.04	5.52	3.05	0.78
						Mittel:	0.56

Die aus allen Messungen gefundenen Bildungskonstanten sind in Tabelle 30 angegeben.

Tabelle 30 Zusammenstellung der K_B- und lg K_B-Werte der gem. $SbCl_5$-Komplexen

Donator D	$K_B \cdot 10^{-3}$ (l/Mol)	lg K_B	Jod-Kompl. lg K_B
THF	3.70 ± 0.25	3.56 ± 0.04	1.29
H_2O	0.335 ± 0.015	2.526 ± 0.07	-
$(C_2H_5)_2O$	0.305 ± 0.045	2.470 ± 0.08	0.96
Dioxan	0.228 ± 0.025	2.350 ± 0.05	0.955
(Anisol)	(0.0036)	(0.560)	

Zum Vergleich sind einige neuere Messungen über Jod-Komplexe von BRANDON TAMRES u. SEARLES (28) beigefügt, die prinzipiell auch die grössere Donatorstärke des THF zeigen.
Die Stufung der Donatorstärke gegenüber $SbCl_5$ ist:

$$THF > \text{Diäthyläther} \simeq H_2O \simeq \text{Dioxan} \gg \text{Anisol}.$$

Die Bildungskonstanten für Anisol sind nur als angenäherte Werte angegeben. Bei der hohen Konzentration des Anisols muss man eigentlich mit den Aktivitäten rechnen und nicht mit Konzentrationen. Nun glauben wir, dass die Grössenordnung der Konstanten richtig herauskommt. Durch die Aktivitätsrechnung dürfte sich die angesetzte Konzentration des Anisols wohl nur um den Faktor 2 ändern, d.h. die tatsächliche Anisolkonzentration im Gleichgewicht wäre kleiner, so dass die Konstante um einen entsprechenden Betrag grösser wäre. An der relativen Stufung ändert dies nichts.
THF ist also der stärkste Donator dieser Reihe und Anisol der schwächste. Dies entspricht auch Angaben nach einer Zusammenstellung von STONE (8) über die Bildungsenthalpie und Bildungsentropie der entsprechenden BF_3-Komplexe. Ferner ist es in Übereinstimmung mit den Angaben von BONITZ (29) über die relative Bildungsenthalpie solcher Komplexe mit $Al(C_2H_5)_3$.
Die von STONE zusammengestellten Daten sind in der Tabelle 31 angegeben, wobei ΔF für 22°C berechnet wurde. Die Angaben von BONITZ sind in der Tabelle 32 zusammengestellt.

Tabelle 31 Zusammengestellte Daten von STONE. In ( ) die Werte nach LAUGHLIN, TAMRES u. SEARLES (30)

BF_3-Komplexe	$-\Delta H$ in kcal/Mol	$-\Delta S$ in Cl/Mol	$-\Delta F_{ber.}$ in kcal/Mol	$\lg K_{B\,ber.}$	$-\Delta\Delta H$ in kcal/Mol
$THF \rightarrow BF_3$	13.4	27.1	5.40	4.02	
	(16.8)	(36.6)	(6.00)	(4.47)	2.5
$(C_2H_5)_2O \rightarrow BF_3$	10.9	27.5	2.80	2.08	(4.9)
	(11.93)	(30.2)	(2.98)	(2.22)	
$(CH_3)_2O \rightarrow BF_3$	13.3	32.3	3.80	2.83	
	(13.7)	(33.1)	(3.95)	(2.94)	

Tabelle 32 Werte von BONITZ ($R=C_2H_5$)

AlR_3-Komplexe	$-\Delta H$ in kcal/Mol	$-\Delta\Delta H$ in kcal/Mol
$THF \rightarrow AlR_3$	14.0	} 2.8
$(C_2H_5)_2O \rightarrow AlR_3$	11.2	
1.4-Dioxan $\rightarrow AlR_3$	10.7	
Anisol $\rightarrow AlR_3$	2.3	

Zum Vergleich sei auch die Bildungsenthalpie von Jodkomplexen nach BRANDON, TAMRES u. SEARLES (28) angefügt (Tab. 33).

Tabelle 33 Werte von BRANDON, TAMRES u. SEARLES (28)
(μ = Dipolmoment des Donators in Debye-Einheiten.)

Jod-Komplexe	$-\Delta H$ in kcal/Mol	$-\Delta F$ in kcal/Mol	$-\Delta S$ in Cl/Mol	μ
THF	5.3	1.7	11.6	1.8
$(C_2H_5)_2O$	4.2	1.31	9.7	1.15
1.4-Dioxan	3.5	1.30	7.3	0.0

Nach bisher unveröffentlichten Versuchen von W. KRAUSS und Mitarbb. ergeben sich für die untersuchten Verbindungen in Methylenchlorid die in Tabelle 34 angegebenen Bildungsenthalpien ($\pm$ 1 kcal/Mol) im Lösungszustand. Hierbei wurde im allgemeinen mit Konzentrationen der Partner von 10^{-2} Molen in jeweils 40 ml CH_2Cl_2 gearbeitet. Gleichzeitig wurden über die hier gemessenen lg K_B-Werte die Bildungsentropien bei 22°C berechnet.

Tabelle 34 Werte von KRAUSS und Mitarbb.

$SbCl_5$-Komplexe	lg K_B	$-\Delta H$ kcal/Mol	$-\Delta S$ Cl/Mol	$-\Delta\Delta H$ kcal/Mol
$THF \rightarrow SbCl_5$	3.55	19.0	47.3	} 2.7
$(C_2H_5)_2O \rightarrow SbCl_5$	2.50	16.3	43.0	
Anisol $\rightarrow SbCl_5$	0.56	15.0	47.5	

Die Unterschiede in der Donatorstärke des THF gegenüber Äthyläther zeigt sich auch hier in der Bildungsenthalpie. Da in den einzelnen Reihen der Acceptor jeweils konstant war, ist für die Unterschiede lediglich der Donator verantwortlich zu machen. Die Differenz der Bildungsenthalpien zwischen THF und Äther ist bei den verschiedenen Acceptoren angenähert gleich, wie zu erwarten war.
Die relative Bildungswärme des Komplexes zwischen $Al(C_2H_5)_3$ mit Anisol von BONITZ fällt heraus: dies ist verständlich. BONITZ selbst betrachtet den Wert als ungenau. Es ist nämlich zu berücksichtigen, dass das Gleichgewicht sehr schlecht liegt. Daher ist es durchaus möglich, dass die Komplexbildung nicht vollständig war. Weiterhin muss aber bei einer höheren Konzentration an Al-Triäthyl, das dann weitgehend als $[Al(C_2H_5)_3]_2$ vorliegt, sich die beträchtlichen Bildungsenthalpien des dimeren Acceptors bemerkbar machen. Dies ist für $[Al(CH_3)_3]_2$ $-\Delta H = 20.2$ kcal/Mol nach LAUBENGAYER und GILLIAM (31). Eine Nichtberücksichtigung muss daher zu kleine Werte für die Bildungsenthalpie des Komplexes ergeben.
Für die Bildungsenthalpie des Anisols mit BF_3 ist nach neueren Angaben von PALKO (32), für den 1:1-Komplex $-\Delta H = 12.3$ kcal/Mol anzunehmen.
Die grössere Donatorstärke des THF gegenüber Diäthyläther kann vielleicht in Übereinstimmung mit dem grösseren Dipolmoment des THF sein:

$$(THF) = 1.80\ D \quad (Äther) = 1.15\ D$$

Es wäre aber auch noch die sterische Hinderung zu berücksichtigen, die im Falle der C_2H_5-Gruppe des Äthers grösser sein kann als für $H_2C\diagdown O\diagup CH_2$ bei THF.

Das Moment $\mu = o$ bei 1.4-Dioxan darf hier nicht täuschen. Durch die Symmetrie werden 2 entgegengesetzte gleiche Momente auftreten, die sich aufheben.

6. Bildungskonstante der $SbCl_5$-Komplexe von Pyrrol, Thiophen, Furan und Styrol

a) Pyrrol

Für Pyrrol ergibt sich insofern eine Schwierigkeit, als nach etwa einer Stunde Folgereaktionen auftreten, die die Messung stören. Nach 1½ Stunden waren 5%, nach 3 Stunden 20 % des Pentaenals zerstört. Bis 60 Minuten kann man jedoch zeigen, dass die Summe von $(D_i) + (D_iA) = const.$ ist und mit den vorgegebenen Pentaenalkonzentrationen übereinstimmt. In Tabelle 35 ist ein Versuch mit den gemessenen Extinktionen (E) bei 402 nm (für D_i) und 585 nm (für D_iA) bis 60 Minuten ausgewertet. Die letzte Spalte zeigt, dass $(D_i) + (D_iA) = const.$ innerhalb 60 Minuten ist.

Tabelle 35 Zeitliche Verschiebung des Indikatorgleichgewichts in Anwesenheit von Pyrrol; Ermittlung des Gleichgewichtszustands durch Extrapolation (s. Abb. 31).

Anfangskonzentrationen: $(D_i)_0 = 9.60 \cdot 10^{-6}$, $(A)_0 = 3.1 \cdot 10^{-5}$, $(D)_0 = 4.60 \cdot 10^{-5}$ Mol/l.
(Alle Konzentrationen in Mol/l).

Zeit (Min.)	E_{402}	E_{585}	(D_i) 10^6	(D_iA) 10^6	(A) 10^5	(DA) 10^6	(D) 10^5	$[(D_i)+(D_iA)]$ 10^6
0	0.140	0.750	1.75	7.80	2.80	-	4.60	9.55
10	0.185	0.680	2.35	7.20	1.88	5.00	4.08	9.55
20	0.210	0.665	2.65	6.90	1.64	7.70	3.85	9.55
30	0.220	0.650	2.70	6.90	1.46	9.50	3.63	9.60
40	0.240	0.630	3.05	6.60	1.34	11.20	3.49	9.65
50	0.250	0.610	3.15	6.45	1.23	12.50	3.35	9.60
60	0.270	0.585	3.40	6.10	1.13	13.50	3.24	9.50
extrapoliert			4.00	5.60	8.80	21.4	2.50	9.60
			(4.6)	(5.0)	(6.85)	(24.0)	(2.2)	(9.6)

Für die näherungsweise Ermittlung von K_B haben wir die Zeitabhängigkeit der gemessenen Grössen (D_i) und (D_iA) auf einen Grenzwert extrapoliert. Mit diesem kann man (A), (D_i) und (D_iA) berechnen und somit K_B (siehe Abb. 31). Mit den Werten der Tabelle 35 erhalten wir für Pyrrol als unteren Grenzwert $\lg K_B = 4.99$; aus der noch möglichen Extrapolation aus den in der Tabelle geklammert angegebenen Grenzwerten (D_i) und (D_iA) finden wir $\lg K_B \simeq 5.20$, so dass wir $\lg K_B = 5.10$ als Bildungskonstante für den Pyrrol-$SbCl_5$-Komplex annehmen möchten.

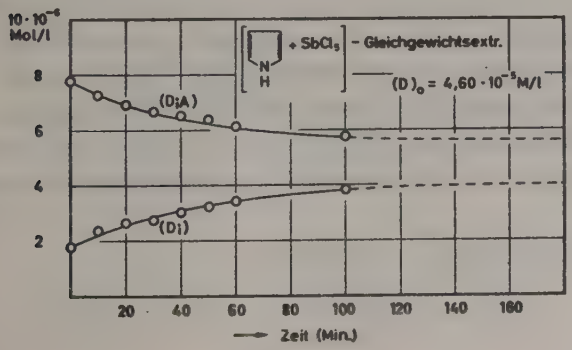


Abb. 31

Zeitliche Änderung der Konzentrationen (D_i) und (D_iA) in Anwesenheit von Pyrrol, in CH_2Cl_2. Für die Anfangskonzentrationen siehe Tabelle 35.

Eine Weiterreaktion des Pyrrols macht sich im allgemeinen durch eine Verfärbung der Lösung bemerkbar. Wir haben bei den vorher mitgeteilten Messungen eine solche nicht feststellen können.
Bei höheren Konzentrationen an Donator und Acceptor, $(A)_0 = 1.1 \cdot 10^{-3}$ und $(D)_0 = 2.20 \cdot 10^{-3}$ Mol/l entsteht eine hellgrüne Farbe und bei höheren Konzentrationen an D fallen Polymerisate aus. Da bei unseren Versuchen $(A)_0 \sim 6.2 \cdot 10^{-5}$ Mol/l war, ist eine Weiterreaktion nicht anzunehmen.

An dieser Stelle soll ausdrücklich erwähnt werden, weshalb andere Amine nicht verwendet wurden. Das Anilin und insbesondere aliphatische Amine sind wesentlich basischer als Pyrrol, etwa 4 bis 10 Zehnerpotenzen. Das Gleichgewicht

$$D + A \rightleftharpoons DA$$

liegt in diesem Falle praktisch auf der Seite der Komplexbildung, so dass $(DA) \sim (D)_0$ bzw. $(D) = (D)_0 - (DA) \sim 0$ ist. Amine und Anilin lassen sich daher nach der Indikatormethode nicht vermessen. Ausserdem tritt hier eine neue Bande mit $\lambda_{max} = 530$ nm, so dass man annehmen muss, dass sich mindestens noch ein neues Gleichgewicht einstellt. Es besteht durchaus nach UR-Messungen von PESTEMER (17) die Möglichkeit der Komplexbildung

$$R - CH{=}O \;+\; NR_3 \longrightarrow R - \underset{\oplus NR_3}{CH} - \overset{\ominus}{O}$$

Dies könnte in Gegenwart des Halogenids bzw. des D_iA-Komplexes noch verstärkt sein

$$R - \overset{\oplus}{C}H - O \rightarrow \overset{\ominus}{M}eX_n \;+\; NR_3 \longrightarrow R - \underset{\oplus NR_3}{CH} - O \rightarrow \overset{\ominus}{M}eX_n$$

b) Thiophen

Für Thiophen konnten die Messungen ohne Extrapolation durchgeführt werden, da keine Seitenreaktionen auftreten. In Abb. 32 sind einige Messkurven für das Indikatorgleichgewicht in Gegenwart von Thiophen dargestellt. Tabelle 36 gibt die aus Messungen bei 402 nm und 585 nm erreichten Werte für (D_i) und (D_iA) und die hieraus ermittelten Konzentrationen für den Donator Thiophen bzw. seinen Komplex an. Die unterste Spalte ist die Zeitdauer bis zur Einstellung des Gleichgewichtes.
Aus diesen Messungen ergibt sich $\lg K_B = 2.04 \pm 0.03$

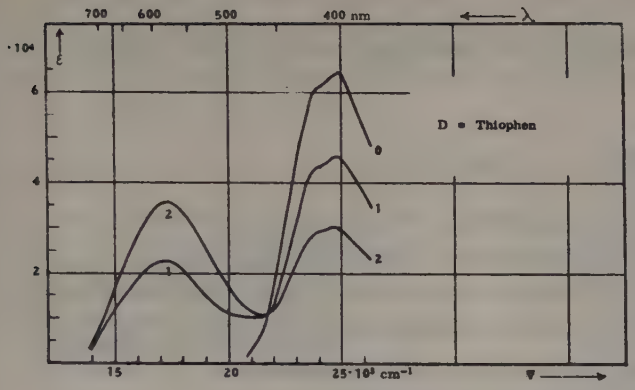


Abb. 32

Das Indikatorgleichgewicht in Gegenwart von Thiophen, in CH_2Cl_2. Die Konzentrationen sind in Tabelle 36 (Versuch Nr. 2 u. 3) enthalten.

Tabelle 36 Berechnung der Bildungskonstante K_B des Thiophen-$SbCl_5$-Komplexes DA, in CH_2Cl_2. (Alle Konzentrationen in Mol/l.)

Versuch Nr.:	1	2	3
$(D_i)_o \cdot 10^6$	10.6	9.6	9.6
$(A)_o \cdot 10^5$	6.2	6.2	6.2
$(D)_o \cdot 10^1$	6.3	2.1	1.05
$(D_i) \cdot 10^6$	9.3	6.8	5.2
$(D_iA) \cdot 10^6$	1.2	2.7	4.3
$(A) \cdot 10^6$	0.8	2.5	5.2
Summe: $[(D_i)+(D_iA)] \cdot 10^6$	10.5	9.5	9.5
$(DA) \cdot 10^5$	6.0	5.7	5.25
$(D) \cdot 10^1$	0.3	2.1	1.05
lg K_B-Werte	2.08	2.04	2.00
Einstellung des Gleichgewichts nach:	35 Min.	90 Min.	360 Min.

c) Furan

Die Messungen für Furan sind in der Abbildung 33 sowie in der Tabelle 37 angegeben.

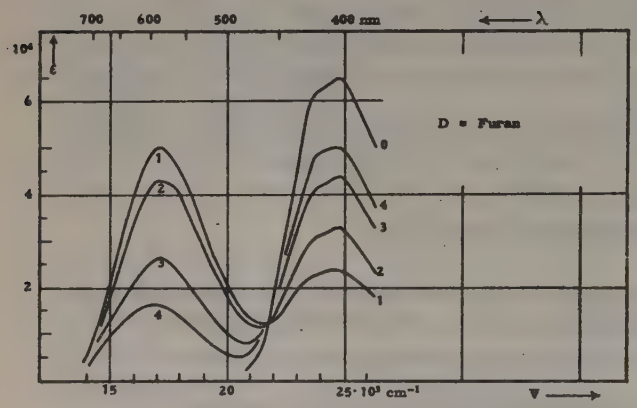


Abb. 33

Das Indikatorgleichgewicht in Gegenwart von Furan, in CH_2Cl_2. Die Konzentrationen sind in der Tabelle 37 enthalten.

Tabelle 37 Berechnung der Bildungskonstante K_B des Furan-$SbCl_5$-Komplexes DA, in CH_2Cl_2.
Indikatorkonz.: $(D_i)_0 = 10.5 \cdot 10^{-6}$ Mol/l.
(Alle Konzentrationen in Mol/l.)

Nr.	$(A)_0$ 10^5	$(D)_0$ 10^1	(D_i) 10^6	(D_iA) 10^6	(A) 10^6	(DA) 10^5	lg K_B
1	12.4	1.60	3.80	6.50	10.80	10.70	1.79
2	6.20	1.37	5.30	5.50	6.50	5.00	1.74
3	6.20	2.74	7.10	3.50	3.10	5.54	1.81
4	6.20	3.65	8.10	2.20	1.70	5.80	1.96
						Mittel:	1.82 ± 0.05

Folgereaktionen des Furans kann man ausschliessen, weil sich nach kurzer Zeit das entsprechende Indikatorgleichgewicht einstellt und sich zeitlich nicht verschiebt. Würde das Furan über den Komplex Folgereaktionen erleiden, so müsste sich die Konzentration (A) zeitlich ändern und das Indikatorgleichgewicht verschieben.

Furan ist ein schlechterer Donator als THF und auch Äthyläther. Dies ist notwendig, weil ein Elektronenpaar des Sauerstoffs in die "Resonanz" des Rings

einbezogen ist. Bei der Reaktion muss daher dieses erst aus der "Resonanz" herausgenommen werden. Der Unterschied in lg K_B gegenüber THF (lg K_B = 3.56), wenn man davon absieht, dass eigentlich die Aktivitäten zu verwenden sind, wäre Δlg $K_B \sim 1.74$.

d) Styrol

Bei Styrol können wir ebenfalls die Messungen unmittelbar durchführen, da bei den gewählten Konzentrationen ohne Seiten- oder Folgereaktionen sich die Gleichgewichte, erkennbar an den entsprechenden Extinktionswerten von (D_i) und (D_iA), nach einiger Zeit einstellen.
In Tabelle 38 sind 3 Versuche zusammengestellt. Für den Versuch Nr. 1 ist das Gleichgewicht entsprechend Abb. 34 extrapoliert. Die beiden anderen Versuche sind bis zur Einstellung des Gleichgewichts durchgeführt. Aus diesen Messungen ergibt sich lg $K_B = 3.31 \pm 0.04$.

Tabelle 38 Berechnung der Bildungskonstante K_B des Styrol-$SbCl_5$-Komplexes DA, in CH_2Cl_2. (Alle Konzentrationen in Mol/l.)

Versuch Nr.	1	2	3
$(A)_0 \cdot 10^4$	2.06	1.03	0.515
$(D_i)_0 \cdot 10^6$	10.00	9.00	9.40
$(D)_0 \cdot 10^2$	2.30	1.04	1.04
Einstellung des Gleichgewichts nach	120 Min. (extr.)	120 Min. (gemess.)	180 Min. (gemess.)
$(D_i) \cdot 10^6$	6.10	5.00	6.80
$(D_iA) \cdot 10^6$	3.65	3.70	2.65
$[(D_i)+(D_iA)] \cdot 10^6$	9.75	8.70	9.40
$(A) \cdot 10^6$	3.80	4.65	2.36
$(DA) \cdot 10^5$	19.85	9.45	4.66
$[(D) \simeq (D)_0] \cdot 10^2$	2.30	1.04	1.04
lg K_B	3.35	3.29	3.28

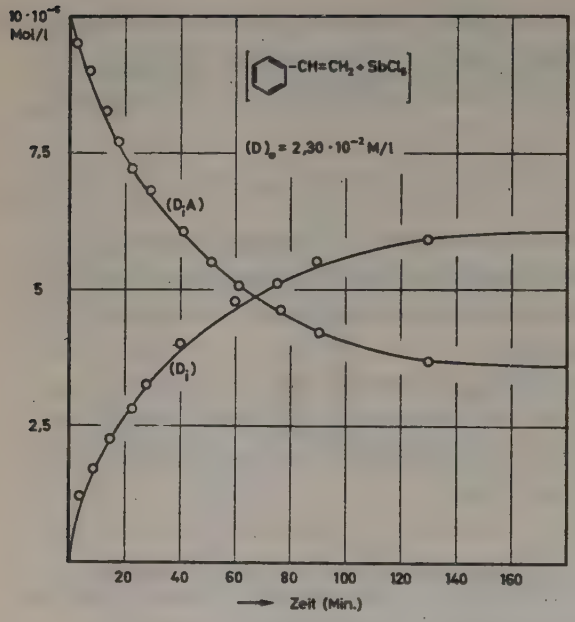


Abb. 34

Zeitliche Änderung der Konzentrationen (D_i) und (D_iA) in Anwesenheit von Styrol. Lm.: CH_2Cl_2.

Für die Konzentrationen s. Tab. 38 (Versuch Nr. 1)

7. Komplexreaktionen mit Alkylhalogeniden

Wegen des Interesses, das Alkylhalogenide auch bei der Ionenkettenpolymerisation haben, versuchten wir diese zu charakterisieren und zwar

1) in ihrer Eigenschaft als Donatoren. In der Formulierung von B. EISTERT (33) ist die Reaktion

(18) $$R\text{-}\overline{\underline{Cl}}| + SbCl_5 \longrightarrow R\text{-}\overline{\underline{Cl}}\rightarrow SbCl_5$$

für den Additionskomplex anzunehmen.

2) in ihrer Eigenschaft als dritter Partner (Kokatalysatoren) bzw. als Alkylierungsmittel.

Wirkt ein Alkylhalogenid nur als Donator, so muss bei dem herangezogenen Indikatorgleichgewicht des 11-Phenylundecapentaenals mit $SbCl_5$, dieses nach der Seite des Zerfalls verschoben werden, d.h. die Bande D_iA muss verschwinden und die von D_i auftreten.
Ist das Alkylhalogenid hingegen ein Kokatalysator, wirkt es also alkylierend, so muss in Analogie zu den Versuchen mit Acetylchlorid (34) und (22) eine langwellig verschobene Bande auftreten. Die Reaktion ist dann:

(19) $$D_iA + RX \rightleftharpoons D_iRXA$$

d.h. $$Ph\text{-}(CH{=}CH)_5\text{-}CH{=}\overset{\delta+}{\underline{O}}\rightarrow\overset{\delta-}{SbCl_5} + RCl \rightleftharpoons \left[Ph\text{-}(CH{=}CH)_5\text{-}CH{=}\overset{\oplus}{\underline{O}}\rightarrow R\right]^{+}SbCl_6^{-}$$

Es ist also durch die optische Messung klar die Unterscheidung zu treffen, welcher Fall vorliegt.
Wir verwendeten als Alkylhalogenide: Äthylchlorid, Isopropylchlorid, und tert.-Butylchlorid.

a) Äthylchlorid

Im Falle des Äthylchlorids, selbst in Konzentrationen über 1 Mol/l ergibt sich, dass es weder Donator noch Kokatalysator ist, bzw. dass im letzten Falle die Reaktion bei den angewendeten Konzentrationen so langsam geht, dass auch nach mehreren Tagen noch keine Bandenverschiebung nach längeren Wellen zu erkennen war.

b) Isopropylchlorid

Das Indikatorgleichgewicht in Gegenwart von Isopropylchlorid (RX) ist in Abb. 35 dargestellt. Bei den verwendeten Konzentrationen wirkt Isopropylchlorid lediglich als schwacher Donator:

$$RX + A \rightleftharpoons RXA$$

Die Reaktion $D_iA + RX \rightleftharpoons D_iRXA$ ist unter den gewählten Bedingungen so langsam, dass sie nicht angezeigt wird (vgl. Kinetik).
Die aus den optischen Daten ermittelten Konzentrationen sind in Tabelle 39 enthalten.

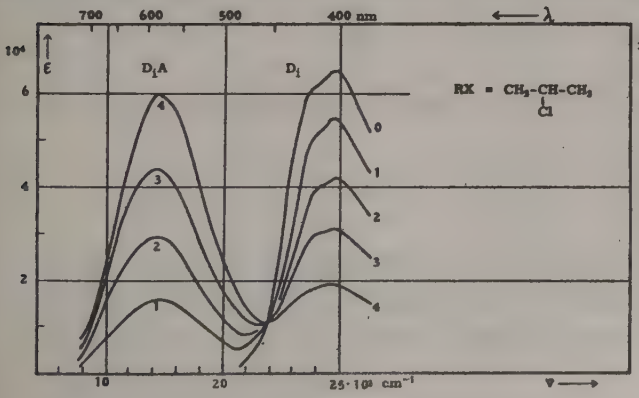


Abb. 35

Donatorwirkung des Isopropylchlorids (RX):

Verschwinden der D_iA-Bande bei zunehmendem RX-Gehalt. Alle Konzentrationen sind in Tabelle 39 angegeben.

Tabelle 39 Berechnung der Bildungskonstanten des Isopropylchlorid-$SbCl_5$-Komplexes in CH_2Cl_2, nach der Indikatormethode. Anfangskonzentrationen: $(D_i)_0 = 10.3 \cdot 10^{-6}$ und $(A)_0 = 31.0 \cdot 10^{-6}$ Mol/l (Alle Konzentrationen in Mol/l.) Berechnung über die Extinktionen bei 402 und 585 nm.

Nr. der Bande der Abb. 35	$(RX)_0$ 10^0	(D_i) 10^6	(D_iA) 10^6	$(D_i)+(D_iA)$ 10^6	(A) 10^6	$(RXA$ 10^6	$K_B = \frac{(RXA)}{(RX)_0 \cdot (A)}$
1	7.60 ↑	8.30 ↑	2.00 ↓	10.30	1.54	27.50	2.30
2	5.45	6.50	3.75	10.25	3.60	23.70	1.20
3	3.62	4.75	5.50	10.25	7.30	18.20	0.69
4	1.81	2.90	7.35	10.25	16.00	7.50	0.26
						Mittel:	1.11
						lg K_B:	0.04

Wir sind uns durchaus bewusst, dass bei der Berechnung der Bildungskonstanten hier wohl mit Aktivitäten für das Isopropylchlorid zu rechnen ist. Über diese ist jedoch nichts bekannt. Es kam uns in diesem Zusammenhang auch lediglich darauf an, die angenäherte Konstante zu ermitteln, um für weitere kinetische Untersuchungen einen Anhaltspunkt zu haben. Nach der Tabelle 39, wie auch weiteren Messungen erhält man lg $K_B = 0.04$.
Isopropylchlorid ist also, wie zu erwarten, ein schlechter Donator.

c) Tert.-Butylchlorid

Bei dem tert.-Butylchlorid liegen die Verhältnisse etwas komplizierter. Dieses wirkt sowohl als Donator, als auch als "Kokatalysator" und zwar in stärkerem Masse als Isopropylchlorid. Abb. 36 zeigt die Umwandlung der D_iA-Bande in die D_iRXA-Bande.

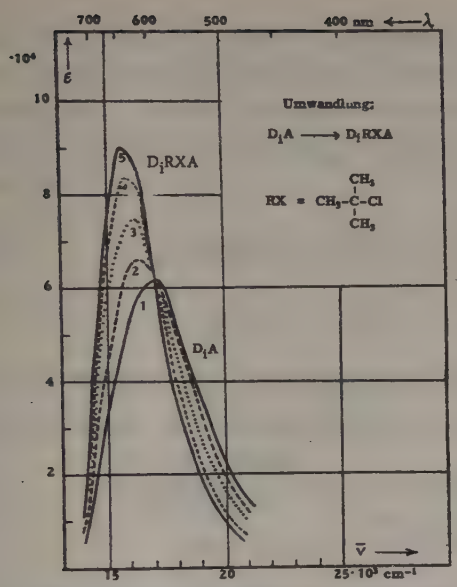


Abb. 36

"Kokatalytische" Wirkung des tert.-Butylchlorids: Zeitliche Umwandlung der D_iA-Bande (585 nm) in die D_iRXA-Bande (640 nm), in CH_2Cl_2.

Anfangskonzentrationen: $(D_i)_0 = 9.9 \cdot 10^{-6}$ Mol/l

$(A)_0 = 18.6 \cdot 10^{-6}$ "

$(RX)_0 = 6.1 \cdot 10^{-2}$ "

Aufnahmezeiten:

Nr. der Bande	1	2	3	4	5
Zeit (in Min.)	2-8	10-16	22-29	40-47	80-88

Das Bildungsgleichgewicht des RXA-Komplexes (sowie das Indikatorgleichgewicht) stellt sich sehr schnell ein. Aus dem Indikatorgleichgewicht

(20) $$D_i + A \rightleftharpoons D_iA \qquad (K_{B_i} = 10^{5.29})$$

ergibt sich die vorhandene freie Konzentration an A:

(21) $$(A) = \frac{(D_iA)}{(D_i) \cdot K_{B_i}}$$

$(A)_0 - (A)$ ist dann die Konzentration des verbrauchten Acceptors, die sich zusammensetzt aus (D_iA), (D_iRXA) und (RXA). Da (D_iA) und (D_iRXA) optisch zu bestimmen sind, ergibt sich für den an RX gebundenen Teil von A unter der Annahme eines 1:1-Komplexes

(22) $$(A)_0 - (A) = (D_iA) + (D_iRXA) + (RXA)$$

und damit

(23) $$(RXA) = (A)_0 - \left[(A) + (D_iA) + (D_iRXA)\right]$$

oder

(24) $$(RXA) = (A)_0 - \left[\frac{(D_iA)}{(D_i) \cdot K_{B_i}} + (D_iA) + (D_iRXA)\right]$$

Für das Gleichgewicht

(25) $$RX + A \rightleftharpoons RXA$$

ergibt sich:

(26) $$K_B = \frac{(RXA)}{(A) \cdot (RX)} = \frac{(RXA)}{\frac{(D_iA)}{(D_i) \cdot K_{B_i}} \cdot (RX)} = \frac{(RXA) \cdot (D_i) \cdot K_{B_i}}{(D_iA) \cdot (RX)}$$

Zur Ermittlung der Bildungskonstanten K_B sind, wie man aus Gleichungen (24) und (26) ersieht, die Konzentrationen (RX), (D_i), (D_iA) und (D_iRXA) notwendig. (RX) wird gleich $(RX)_0$ gesetzt, da $(RX)_0 \gg (A)_0$ bzw. $(D_i)_0$ ist. Die übrigen Grössen sind getrennt zu ermitteln.

Das Auftreten von D_iRXA stört nicht. Da sich das Gleichgewicht $D_i + A \rightleftharpoons D_iA$ sehr schnell einstellt, entsprechen die gemessenen Konzentrationen zu irgendeiner Zeit dem Gleichgewicht. D_iRXA geht nur insofern ein, als es die Konzentration (A) erniedrigt und bei der Berechnung mit den gemessenen Beträgen in Ansatz zu bringen ist. An (RX) ändert sich hierdurch formal nichts, weil $(RX)_0 \gg (D_iRXA)$ ist.

Die Konzentration an freiem Indikator wird jeweils aus der gemessenen Extinktion bei 402 nm bestimmt:

(27) $$(D_i) = \frac{E_g^{402}}{d \cdot \varepsilon_{D_i}} = \frac{E_g^{402}}{1.2 \cdot 63.5 \cdot 10^3}$$

(angewendete Schichtdicke d = 1.20 cm)

Die Absorption des Acceptors und des tert.-Butylchlorids ist durch die Null-Küvette ausgeglichen und ausserdem absorbieren sie, wie auch D_iA und D_iRXA bei 402 nm nicht.

Zur Ermittlung von (D_iA) bzw. (D_iRXA) werden 2 Gleichungen der entsprechenden Extinktionskoeffizienten der Banden von D_iA und D_iRXA bei 585 und 640 nm aufgestellt, da beide Banden ineinander hineinstreuen (35). Die Extinktionsmodulen E/d sind streng additiv, so dass für die gemessene Extinktion Eg bei 585 bzw. 640 nm gilt:

(28) $$E_g^{585}/d = E_{D_iA}^{585}/d + E_{D_iRXA}^{585}/d \quad \text{und}$$

(29) $$E_g^{640}/d = E_{D_iA}^{640}/d + E_{D_iRXA}^{640}/d,$$

da D_i bei 585 bzw. 640 nm nicht absorbiert.

Unter Einsatz der Extinktionskoeffizienten ergibt sich

(30) $$E_g^{585}/d = \varepsilon_{D_iA}^{585} \cdot (D_iA) + \varepsilon_{D_iRXA}^{585} \cdot (D_iRXA)$$

(31) $$E_g^{640}/d = \varepsilon_{D_iA}^{640} \cdot (D_iA) + \varepsilon_{D_iRXA}^{640} \cdot (D_iRXA)$$

Die Lösung der Gleichungen (30) und (31) ergibt:

(30a) $$(D_iA) = \frac{E_g^{585} \cdot \varepsilon_{D_iRXA}^{640} - E_g^{640} \cdot \varepsilon_{D_iRXA}^{585}}{d\left(\varepsilon_{D_iA}^{585} \cdot \varepsilon_{D_iRXA}^{640} - \varepsilon_{D_iA}^{640} \cdot \varepsilon_{D_iRXA}^{585}\right)}$$

(31a) $$(D_iRXA) = \frac{E_g^{640} \cdot \varepsilon_{D_iA}^{585} - E_g^{585} \cdot \varepsilon_{D_iA}^{640}}{d\left(\varepsilon_{D_iA}^{585} \cdot \varepsilon_{D_iRXA}^{640} - \varepsilon_{D_iA}^{640} \cdot \varepsilon_{D_iRXA}^{585}\right)}$$

Dieses rechnerische Verfahren geht auf VIERORDT (36) zurück. LUSZCZAK (37) konnte durch Aufstellung von 9 Gleichungen in 9 verschiedenen Wellenlängen der gemeinsamen Extinktionskurve eines 9-Stoffsystems die einzelnen Konzentrationen aller 9 Komponenten quantitativ erfassen. Anwendungsbeispiele sind die Bestimmung verschiedener Aromaten nebeneinander in technischem Alkohol, Benzin oder Toluol (38) und die gleichzeitige Bestimmung dreier Farbstoffe in einer Färbeflotte (39).

Wir haben die Maxima der Absorptionskurven zur Berechnung herangezogen, weil hier die Extinktionsbestimmung am sichersten ist. Vom rein mathematischen Standpunkt hätte man besser an einer Stelle gerechnet für die

$$\varepsilon^{\lambda_1}_{D_iA} \cdot \varepsilon^{\lambda_2}_{D_iRXA} - \varepsilon^{\lambda_2}_{D_iA} \cdot \varepsilon^{\lambda_1}_{D_iRXA} \gg 0$$

$$\text{d.h.} \quad \frac{\varepsilon^{\lambda_1}_{D_iA}}{\varepsilon^{\lambda_2}_{D_iA}} \gg \frac{\varepsilon^{\lambda_1}_{D_iRXA}}{\varepsilon^{\lambda_2}_{D_iRXA}}$$

gewesen wäre. Dies wäre aber an einer Stelle in die der abfallende Ast einging, was rein experimentell wieder zu grösseren Fehlern geführt hätte.

Die Extinktionskoeffizienten wurden aus den reinen D_iA- und D_iRXA-Banden (siehe Abb. 2 und 37) ermittelt und sind in der Tabelle 40 angegeben.

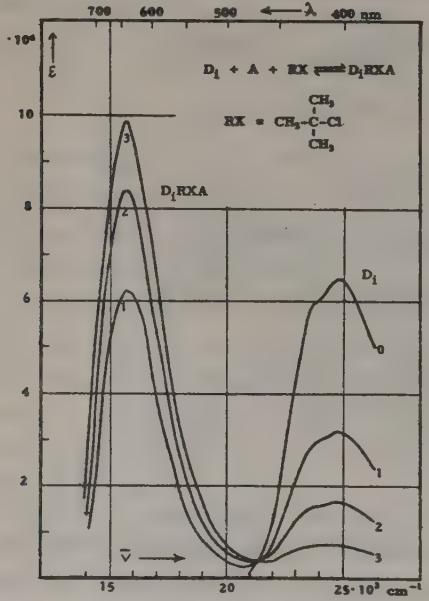


Abb. 37

Reine Di- und D_iRXA-Absorptionsbanden in CH_2Cl_2, zur Ermittlung der Extinktionskoeffizienten bei 640 bzw. 585 nm (RX = tert.-Butylchlorid). Die Kurven entsprechen den Gleichgewichten, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, dass ein Teil von A durch den Donator D gebunden ist.

Anfangskonzentrationen: $(D_i)_0 = 9.9 \cdot 10^{-6}$ Mol/l

$(RX)_0 = 6.1 \cdot 10^{-1}$ "

$(A)_0 = 0$ 0)

$1.86 \cdot 10^{-5}$ " 1)

$3.33 \cdot 10^{-5}$ " 2)

$6.66 \cdot 10^{-5}$ " 3)

Tabelle 40 Extinktionskoeffizienten der Banden von D_i, D_iA und D_iRXA bei λ_{max}, in CH_2Cl_2.

Absorb. System	λ_{max} in nm	Extinktionskoeffizient ϵ (in l/Mol·cm)		
		bei 402 nm	585 nm	640 nm
D_i	402	$63.5 \cdot 10^3$	0	0
D_iA	585	0	$80.0 \cdot 10^3$	$46.0 \cdot 10^3$
D_iRXA	640	0	$60.0 \cdot 10^3$	$109.0 \cdot 10^3$

Ersetzt man in den Gleichungen (30a) und (31a) die Extinktionskoeffizienten durch ihre in Tabelle 40 angegebenen Zahlenwerte, so wird

(30b) $$(D_iA) = \frac{109\, E_g^{585} - 60\, E_g^{640}}{7.14}\, 10^{-6}\ \text{Mol/l}$$

(31b) $$(D_iRXA) = \frac{80\, E_g^{640} - 46\, E_g^{585}}{7.14}\, 10^{-6}\ \text{Mol/l}$$

mit d = 1.20 cm

Zur Ermittlung der Bildungskonstanten des RXA-Komplexes, haben wir die gemessenen Extinktionen bei 402, 585 und 640 nm gegen die Zeit aufgetragen (siehe Abb. 38) und mittels der Gleichungen (30b), (31b) und (27) die Konzentration von D_iA, D_iRXA und D_i für die Zeit 0 bzw. eine andere Messzeit bestimmt. Die auf diese Weise ermittelten Werte sind in der Abb. 39 aufgetragen. Die Berechnung der Bildungskonstanten K_B erfolgte aus Gl. (26) und ist in der Tabelle 41 zusammengestellt. Ausser dem Versuch der Abb. 39 sind hier noch 2 weitere Versuche ausgewertet. Der Mittelwert von K_B ist: $K_B \cdot 10^{-1} = 2.32 \pm 0.13$ bzw. $\lg K_B = 1.36 \pm 0.03$.

Die Summe $\Sigma = (D_i) + (D_iA) + (D_iRXA)$ ist in allen Fällen innerhalb der Fehlergrenze identisch mit $(D_i)_0$. Diese Forderung musste erfüllt sein, wenn unsere Rechnung richtig war.

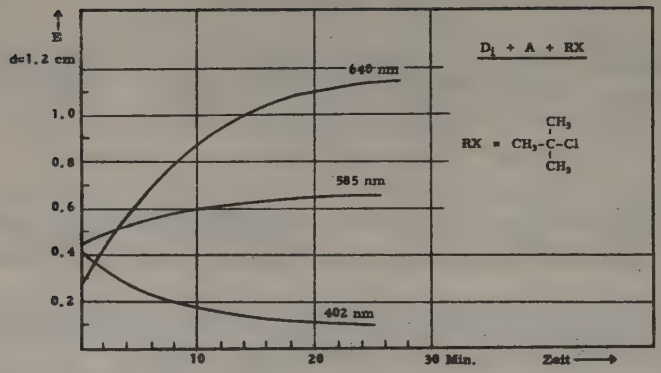


Abb. 38 "Kokatalytische" Wirkung des tert.-Butylchlorids: Zeitliche Änderung der Extinktionen bei 402, 585 und 640 nm (Schichtdichte d = 1.20 cm, Lösungsmittel = CH_2Cl_2).

Anfangskonzentrationen: $(D_i)_0 = 9.80 \cdot 10^{-1}$ Mol/l

$(A)_0 = 66.60 \cdot 10^{-6}$ "

$(RX)_0 = 6.1 \cdot 10^{-1}$ "

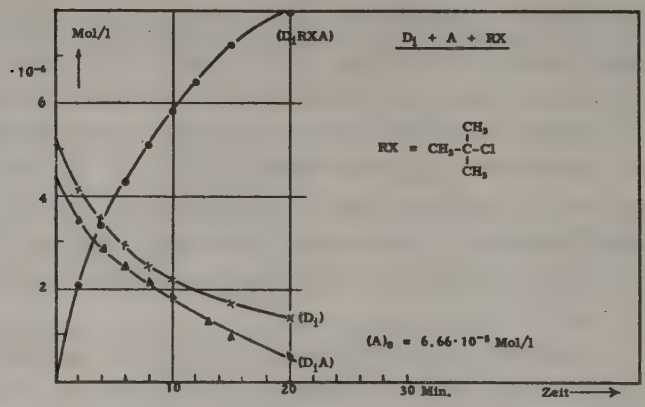


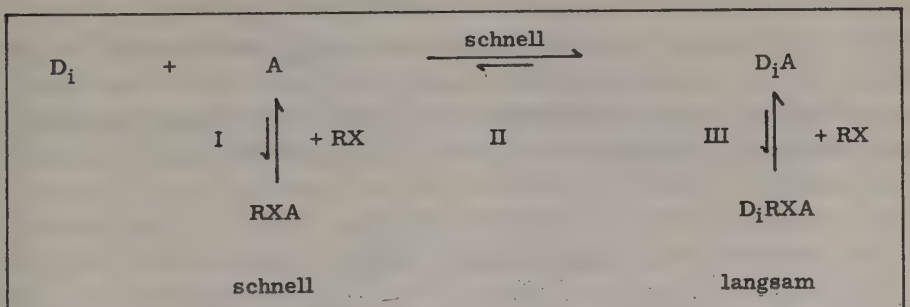
Abb. 39 Zeitliche Änderungen der Konzentrationen (D_i), (D_iA) und (D_iRXA). Die Anfangskonzentrationen sind in der Abb. 38 angegeben.

Tabelle 41 Berechnung des Gleichgewichtes RX + A $\rightleftharpoons$ RXA (A = $SbCl_5$ und RX = tert.-Butylchlorid) nach der Indikatormethode in CH_2Cl_2. Alle Konzentrationen in Mol/l.

Messzeit Min.	$(D_i)_0$ 10^6	$(A)_0$ 10^6	$(RX)_0$ 10^1	(D_i) 10^6	(D_iA) 10^6	(A) 10^6	(D_iRXA) 10^6	Σ 10^6	(RXA) 10^6	K_B 10^{-1}
t=0	9.80	66.60	6.10	5.25	4.60	4.50	0	9.85	57.7	2.10
t=5	"	"	"	3.20	2.65	4.26	3.90	9.75	55.79	2.15
t=10	"	"	"	2.20	1.85	4.32	5.80	9.85	54.63	2.08
t=0	9.90	33.30	"	7.20	2.70	1.92	0	9.90	28.68	2.45
t=0	10.0	18.60	3.05	7.20	2.80	2.00	0	9.90	13.8	2.25
t=5	"	"	"	6.60	2.00	1.56	1.40	10.00	13.30	2.86
									Mittel:	2.32 ± 0.13

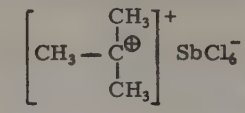
$\Sigma = (D_i) + (D_iA) + (D_iRXA)$

Unter Vorwegnahme der einzelnen Beweise kann für die Reaktion mit tert.-Butylchlorid folgendes Schema aufgestellt werden:

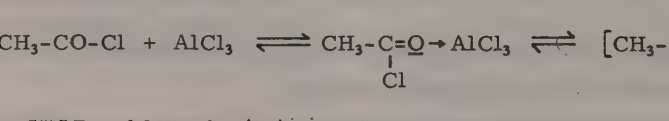


Konstanten	Gleichgewicht		
	I	II	III
Gleichgewichtskonstante K_B (l/Mol)	$10^{1.36}$	$10^{5.29}$	$10^{2.0}$
Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $\xrightarrow{k}$ in $l \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1}$	sehr gross	$4.0 \cdot 10^2$	$7.0 \cdot 10^{-3}$

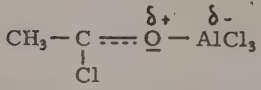
Für $(RX)_o \gg (A)_o$ und $(D_i)_o$ wird sehr schnell das Gleichgewicht I eingestellt. Hiermit wird D_iA sehr klein. Die Reaktion III läuft aus kinetischen Gründen nicht ab, obgleich nach der Bildungskonstanten der Komplex D_iRXA entstehen müsste. Wird $(RX)_o$ kleiner, so dass die Reaktion I nach dem Zerfall verschoben ist, wird D_iA grösser und damit die Reaktion III ausgelöst.
Die Reaktion $D_i + RXA \longrightarrow D_iRXA$ kann nicht gefunden werden. Sie müsste die langwellige Bande bei 640 nm zeigen. Damit erscheint uns sehr wahrscheinlich, dass der Komplex RXA kein Ionenpaar- Komplex ist:



In diesem Falle müsste die Bandenverschiebung auftreten.
Es besteht in Lösungsmitteln höherer DK allerdings die Möglichkeit der Bildung eines Ionenpaar-Komplexes. Für den Fall



haben SUSZ und Mitarb. (24) aus Ultrarotmessungen wahrscheinlich gemacht, dass in Lösungsmitteln grösserer DK (Nitrobenzol DK = 36.4) $CH_3-CO^{\oplus}$ vorhanden ist, weil die Carbonylfrequenz kurzwellig verschoben wird. Andererseits haben COOK (16), sowie PESTEMER (17) gefunden, dass die Bande langwellig verschoben ist in Lösungsmitteln geringerer DK (Chloroform DK = 5), was der Konfiguration



zuzuschreiben ist.

8. Alkohole als Elektronendonatoren

Wir haben versucht die Bildungskonstante des $SbCl_5$-Komplexes von Äthylalkohol bzw. Methylalkohol nach der Indikatormethode zu ermitteln. Dabei stellte es sich heraus, dass die Alkohole starke Elektronendonatoren sind. Ausserdem wirken sie auch als "Kokatalysatoren", wie aus dem Auftreten einer neuen Bande bei ca. 650 nm zu schliessen ist.

Für die Bildungskonstante, beispielsweise des Äthylalkohol-Komplexes würde gelten:

(32) $D_i + A \rightleftharpoons D_iA$ $(K_{B_i} = 10^{5.29})$

(33) $D_iA + C_2H_5OH \rightleftharpoons D_iA \cdot C_2H_5OH$ (K_B)

(34) $C_2H_5OH + A \rightleftharpoons C_2H_5\text{-}\underset{\underset{H}{|}}{\bar{O}}\rightarrow A$ (K'_B)

Daraus ergibt sich

$$(35)\quad K'_B = \frac{(C_2H_5\text{-}\underset{\underset{H}{|}}{\bar{O}}\rightarrow A)}{(C_2H_5OH)(A)} = \frac{(C_2H_5\text{-}\underset{\underset{H}{|}}{\bar{O}}\rightarrow A)}{(C_2H_5OH)(A)} \cdot \frac{(D_i)}{(D_i)} \cdot \frac{(D_iA)}{(D_iA)} \cdot \frac{(D_iA \cdot C_2H_5OH)}{(D_iA \cdot C_2H_5OH)}$$

$$= K_{B_i} \cdot K_B \cdot \frac{(C_2H_5\text{-}\underset{\underset{H}{|}}{\bar{O}}\rightarrow A)(D_i)}{(D_iA \cdot C_2H_5OH)}$$

oder

$$(36)\quad K'_B = 10^{8.9} \frac{(C_2H_5\text{-}\underset{\underset{H}{|}}{\bar{O}}\rightarrow A)(D_i)}{(D_iA \cdot C_2H_5OH)}$$

da $K_B = 10^{3.7}$ ist (siehe Kinetik Seite 88).

Gleichung (36) gestattet die Ermittlung der Konstante K'_B aus Absorptionsspektren, welche reine D_i- und $D_iA \cdot C_2H_5OH$-Banden enthalten, da (D_i) und $(D_iA \cdot C_2H_5OH)$ aus den gemessenen Extinktionen bei 402 und 650 nm leicht zu berechnen sind. KLAGES und Mitarbb. (21) haben 1:1-Komplexe zwischen $SbCl_5$ und den Alkoholen CH_3OH, C_2H_5OH und Isopropylalkohol präparativ dargestellt. Wären diese Komplexe allein bei uns vorhanden, so dürfte der Gang in $\lg K'_B$ nicht auftreten.

Abb. 52 enthält solche Spektren. Der Extinktionskoeffizient bei 650 nm beträgt $118.0 \cdot 10^3$ l/Mol·cm.

Die Errechnung der Konzentrationen erfolgt nach den Gleichungen:

$$(37)\quad (D_i) = \frac{E_g^{402}}{d \cdot 63.5 \cdot 10^3} \quad \text{und}$$

$$(38)\quad (D_iA \cdot C_2H_5OH) = \frac{E_g^{650}}{d \cdot 118.0 \cdot 10^3}$$

für $(C_2H_5-\underset{H}{\bar{\underline{O}}}\rightarrow A)$ gilt:

$$(39)\qquad (C_2H_5-\underset{H}{\bar{\underline{O}}}\rightarrow A) = (A)_0 - (D_iA\cdot C_2H_5OH) - (A) \simeq (A)_0 - (D_iA\cdot C_2H_5OH)$$

da $(A) \ll (A)_0$ ist.

In Tabelle 42 sind die Messergebnisse einer Versuchsreihe angegeben. Wie man daraus ersieht, weisen die K'_B-Werte eine Diskrepanz von 3,4 Zehnerpotenzen auf. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich daran, dass ein zweites Gleichgewicht

$$(40)\qquad C_2H_5-\bar{\underline{O}}-H + C_2H_5-\underset{H}{\bar{\underline{O}}}\rightarrow A \rightleftharpoons \left[C_2H_5-\underset{H}{\overset{\oplus}{\bar{O}}}-H\right]^+ \left[C_2H_5-\bar{\underline{O}}\rightarrow\overset{\ominus}{A}\right]^-$$

existiert, so dass besonders beim Überschuss von Äthylalkohol die tatsächliche $C_2H_5-\underset{H}{\bar{\underline{O}}}\rightarrow A$-Konzentration viel kleiner (als die in der Tabelle 42 angegebene) ist. Dies wäre im Einklang mit der Tatsache, dass die Additionsverbindungen zwischen Alkoholen und elektrophilen Metallhalogeniden (wie z. B. $AlCl_3$, $SbCl_5$ usw.) starke Protonensäuren sind:

$$(41)\qquad R-\bar{\underline{O}}-H + MeX_n \rightleftharpoons R-\underset{H}{\overset{\delta+}{\bar{O}}}\rightarrow\overset{\delta-}{MeX_n}$$

so dass eine zweite Alkohol-Molekel, wie auch von MÜLLER (40) vertreten wird, als Protonen-Acceptor fungieren kann:

$$(42)\qquad R-\bar{\underline{O}}-H + R-\underset{H}{\overset{\delta+}{\bar{O}}}\rightarrow\overset{\delta-}{MeX_n} \rightleftharpoons \left[R-\underset{H}{\overset{\oplus}{\bar{O}}}-H\right]^+ \left[R-\bar{\underline{O}}\rightarrow\overset{\ominus}{MeX_n}\right]^-$$

Die Ermittlung des K_B-Wertes wird somit erschwert, wäre aber vom mathematischen Standpunkt gesehen, durchaus möglich. Allerdings sind dafür bestimmte Annahmen notwendig und zwar 1) dass bei höheren Alkoholkonzentrationen keine Assoziationserscheinungen eintreten und 2) dass bei einer sehr kleinen Alkoholkonzentration das Gleichgewicht der Reaktion (40) gänzlich ausbleibt.

Tabelle 42 Berechnung der Bildungskonstanten des $C_2H_5-\underset{H}{\overset{}{\bar{O}}}\rightarrow SbCl_5$-Komplexes nach der Indikatormethode in CH_2Cl_2 bei 22°C. Alle Konzentrationen in Mol/l

Nr.	$(D_i)_0$ 10^6	$(A)_0$ 10^4	$(C_2H_5OH)_0$ 10^2	(D_i) 10^6	$(D_iA\cdot C_2H_5OH)$ 10^6	$(C_2H_5-\underset{H}{\overset{}{\underline{O}}}\rightarrow A$ 10^4	$\frac{(C_2H_5-\underset{H}{\overset{}{\underline{O}}}\rightarrow A)(D_i)}{(D_iA\cdot C_2H_5OH)}$	$\lg K'_B = 8.9 + \lg \frac{(C_2H_5-\underset{H}{\overset{}{\underline{O}}}\rightarrow A)(D_i)}{(D_iA\cdot C_2H_5OH)}$
1	8.60	31.00	17.10	7.80	0.80	31.00	$3.00\cdot10^{-2}$	7.38
2	8.60	103.00	17.10	3.20	5.20	103.00	$6.30\cdot10^{-3}$	6.70
3	9.00	1.03	3.39	4.20	4.80	0.95	$8.30\cdot10^{-5}$	4.82
4	8.60	1.03	1.13	1.00	7.60	0.92	$1.20\cdot10^{-5}$	3.98

KINETIK

Die Bildungsgeschwindigkeit des Primärkomplexes ist für die allgemeine Betrachtung der durch Lewis-Säuren ausgelösten Reaktion von grundlegender Bedeutung, ebenso wie die Bildungsgleichgewichte. Bisher liegen unserer Kenntnis nach die Direktmessungen nur aus den Versuchen von KISTIAKOWSKI und GARVIN (14) über die Reaktion von Aminen mit BF_3 vor. Weiterhin sind einige indirekte Messungen bekannt, z.B. von JORDAN und MATHIESON (11), die aus der Gesamtreaktion der Polymerisation von Styrol mit $AlCl_3$ eine Berechnung durchgeführt haben. Nun sind solche indirekten Ermittlungen nicht absolut sicher, weil für die Folgereaktionen Voraussetzungen zu machen sind, deren Beweis nicht ohne weiteres gegeben ist.
Wir haben daher schon früher über einige Direktmessungen der Primärgeschwindigkeit von Carbonylgruppendonatoren mit $SbCl_5$ in CH_2Cl_2-Lösung berichtet (34) und (22). Dies gelang dadurch, dass die entsprechenden Primärbanden der Komplexe zeitlich vermessen wurden. Voraussetzung dieser Methode, insoweit man nicht besondere Apparaturen anwendet, ist, dass bei kleinen Konzentrationen gemessen wird. Dies bedingt, dass die Gleichgewichte günstig liegen müssen.
Wir haben hierdurch versucht, bei einigen Donatoren, deren Primärkomplexe optisch nicht zu erfassen waren, über die vorher angegebene Indikatormethode die Primärgeschwindigkeit zu bestimmtn.

1) Bildungsgeschwindigkeit des Primär-Komplexes DA mit A = $SbCl_5$ und D = Pyrrol, Thiophen und Styrol (in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel)

Der in den vorangehenden Kapiteln beschriebenen und angewendeten Indikatormethode liegt das Reaktionsschema

(43)

$$\begin{array}{ccccc} D_i & + & A & \overset{II}{\rightleftharpoons} & D_iA \\ & & I \Big\uparrow\downarrow & + D & \\ & & DA & & \end{array}$$

zugrunde. Für das Indikatorgleichgewicht II ist $\lg K_{B_i} = 5.29$ und $\underrightarrow{k} = 4.0 \cdot 10^2$ ($l \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1}$).

Vorbedingung für die Anwendung der Indikatormethode ist, dass die Absorption des zu messenden Donators D ebenso des DA-Komplexes im nahen oder fernen UV-Gebiet liegt, so dass die Absorption des Indikators D_i und des D_iA-Komplexes nicht gestört wird. Ausserdem muss während der Versuchsdauer keinerlei Nebenreaktion auftreten. Dies ist aus den Absorptionsspektren bei 402 nm (freier Indikator D_i) bzw. 585 nm (komplexgebundener Indikator D_iA) festzustellen; solange nur die Banden bei 402 und 585 nm auftreten und die Summe $(D_i) + (D_iA)$ identisch mit $(D_i)_o$ ist, kann mit Sicherheit angenommen werden, dass keine Nebenreaktion ausgelöst wurde.

Die Reaktionen I und II verlaufen in der Küvette gleichzeitig und nach einiger Zeit wird der Gleichgewichtszustand erreicht. Die dazu notwendige Zeit ist nur von der Geschwindigkeit der Reaktion I abhängig, da das Indikatorgleichgewicht sich sofort einstellt. In den meisten untersuchten Donatoren war auch Reaktion I sehr schnell, so dass keine zeitliche Änderung der Absorption bei 402 bzw. 585 nm gefunden wurde.
Ausnahmen bildeten die drei Aromaten Pyrrol, Thiophen und Styrol. Hier kommt die Reaktion I sehr langsam zum Zuge, so dass zunächst die Bande bei 585 nm auftritt, um dann langsam unter gleichzeitiger Entstehung der D_i-Bande zurückzugehen. Die Geschwindigkeit der Umwandlung $D_iA \longrightarrow D_i$ gestattet die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante $\underrightarrow{k}$ der langsamen Reaktion I mittels der Differenzenquotienten und den mittleren Konzentrationen in Anlehnung an BODENSTEIN (41).

Für die Reaktionsgeschwindigkeit gilt:

(44) $$\frac{\Delta(DA)}{\Delta t} = \underrightarrow{k} \cdot (D)_m \cdot (A)_m - \underleftarrow{k} \cdot (DA)_m \quad \text{oder}$$

(45) $$\frac{\Delta(DA)}{\Delta t} = \underrightarrow{k} \left[(D)_m \cdot (A)_m - (DA)_m/K_B\right],$$

da $$\frac{\underleftarrow{k}}{\underrightarrow{k}} = \frac{1}{K_B} \quad \text{ist.}$$

Daraus

(46) $$\underrightarrow{k} = \frac{\frac{\Delta(DA)}{\Delta t}}{(D)_m \cdot (A)_m - (DA)_m/K_B}$$

worin $(D)_m$, $(A)_m$ und $(DA)_m$ die mittleren Konzentrationen in der Zeit Δt sind.

Von rein mathematischem Standpunkt soll man an einem Konzentrationsbereich rechnen für den

$$(D)_m \cdot (A)_m - (DA)_m/K_B \gg 0$$

gilt. Diese Bedingung wird in verstärktem Masse am Anfang der Reaktion erfüllt, da dort die Konzentrationen $(D)_m$ und $(A)_m$ ihren maximalen Wert besitzen während $(DA)_m$ sehr klein ist. Die Messfehler sind hier viel geringer als in einem dem Gleichgewichtszustande nahen Gebiet. Aus diesem Grunde wird $\underline{k}$ auch graphisch ermittelt; $\Delta(DA)/\Delta t$ wird gegen den Nenner $(D)_m \cdot (A)_m - (DA)_m/K_B$ aufgetragen, wobei die Steigung der Geraden $\underline{k}$ ist.
Zur Ermittlung der in Gl. (46) enthaltenen Grössen trägt man die Extinktion bei 402 bzw. 585 nm gegen die Zeit auf und berechnet daraus bei verschiedenen Messzeiten mittels der Gleichungen

(47) $$(D_i) = \frac{E^{402}}{d \cdot 63.5 \cdot 10^3}$$

(48) $$(D_iA) = \frac{E^{585}}{d \cdot 80.0 \cdot 10^3}$$

die Konzentrationen (D_i) und (D_iA).

Damit lässt sich (A) nach der Gleichung

(49) $$(A) = \frac{(D_iA)}{(D_i) \cdot K_{B_i}} = \frac{(D_iA)}{(D_i) \cdot 10^{5.29}}$$

bestimmen.

Für (DA) gilt:

(50) $$(DA) = (A)_0 - (A) - (D_iA)$$

und für (D):

(51) $$(D) = (D)_0 - (DA)$$

Nun werden (DA), (A) und (D) gegen die Zeit aufgetragen und $\underline{k}$ nach der Gleichung (46) berechnet. Die K_B-Werte für die drei Aromaten sind bereits nach der Indikatormethode ermittelt worden (siehe S. 52).

a) Pyrrol ($\lg K_B = 5.10$)

Wie in S. 52 erwähnt wurde, ist bei Pyrrol anzunehmen, dass nach einiger Zeit eine Nebenreaktion auftritt. Bei den in Abb. 31 angegebenen Konzentrationen wird die Bedingung

$$\Sigma = (D_I) + ({}_iA) = (D_I)_0$$

innerhalb der ersten 60 Min. erfüllt. Nach 1½ Std. war die Gesamtkonzentration an Indikator um 5 % zurückgegangen.
Die Auswertung sämtlicher Versuche erfolgte nur in dem Gebiet der Σ-Konstanz.

Die Messergebnisse sind in den folgenden 3 Abbildungen sowie in der Tabelle 43 angegeben. In Abb. 40 ist die Lichtabsorption bei 402 bzw. 585 nm gegen die Zeit aufgetragen. Die hieraus gemäss den Gleichungen (47), (48), (49), (50) und (51) ermittelten Werte von (A), (DA) und (D) sind in Abb. 41 gegen die Zeit zusammengestellt. Die nach Gl. (46) berechneten $\underrightarrow{k}$-Werte sind in der Tabelle 43 angegeben. Für den Mittelwert ergibt sich

$$\underrightarrow{k} = 6.5 \pm 0.18 \text{ l/Mol·sec}$$

Die graphische Ermittlung des $\underrightarrow{k}$-Wertes ist in Abb. 42 dargestellt, wobei die Steigung der Gerade $\underrightarrow{k}$ ist. Hieraus ergibt sich

$$\underrightarrow{k} = 6.6 \text{ l/Mol·sec}$$

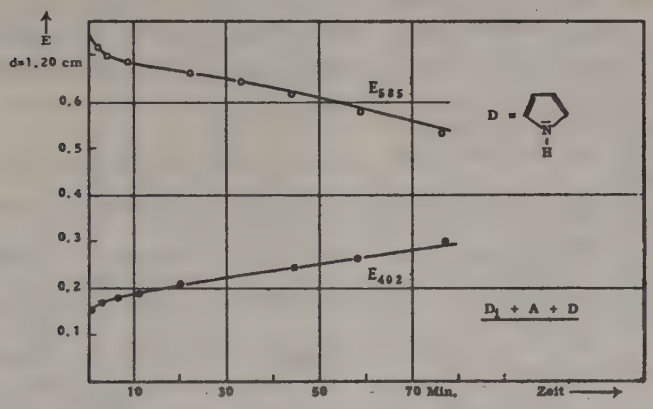


Abb. 40 Zeitliche Änderung der Lichtabsorption des Indikators (402 nm) bzw. des Indikator-Komplexes (585 nm) in Gegenwart von Pyrrol.

Anfangskonzentrationen: $(D_i)_0 = 9.5 \cdot 10^{-6}$ Mol/l
$(A)_0 = 31.0 \cdot 10^{-6}$ Mol/l
$(D)_0 = 46.0 \cdot 10^{-6}$ Mol/l

Lösungsmittel: CH_2Cl_2
Temp.: 22°C

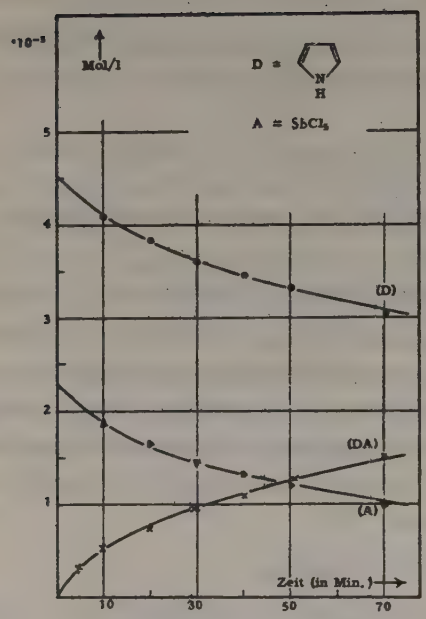


Abb. 41

Zeitliche Änderung der Konzentrationen (D), (A) und (DA) in CH_2Cl_2 bei 22°C (berechnet aus Abb. 40).

Tabelle 43 Berechnung der Geschwindigkeitskonstante $\underrightarrow{k}$ der Reaktion zwischen Pyrrol und $SbCl_5$ in Methylenchlorid bei 22°C. Alle Konzentrationen in Mol/l

Zeit [1] (in sec)	(DA) 10^6	Δ(DA) 10^6	$\frac{\Delta(DA)}{\Delta t}$ 10^9	$(D)_m$ 10^5	$(A)_m$ 10^5	$(DA)_m$ 10^6	N [2] 10^{10}	$\underrightarrow{k}$-Werte (in l/Mol·sec)
10·60	5.00							
		2.70	4.50	3.95	1.75	6.50	6.39	7.00
20·60	7.70							
		1.80	3.00	3.65	1.50	8.70	4.79	6.20
30·60	9.50							
		1.70	2.80	3.55	1.40	10.50	4.13	6.80
40·60	11.20							
		1.30	2.17	3.40	1.25	12.00	3.30	6.50
50·60	12.50							
		1.00	1.67	3.25	1.17	13.00	2.77	6.00
60·60	13.50							
							Mittel:	6.50 ± 0.18

[1] Vom Reaktionsbeginn gemessen

[2] $N = (DA)_m \cdot (A)_m - 10^{-5} \cdot 10 \cdot (DA)_m$ in $(Mol/l)^2$

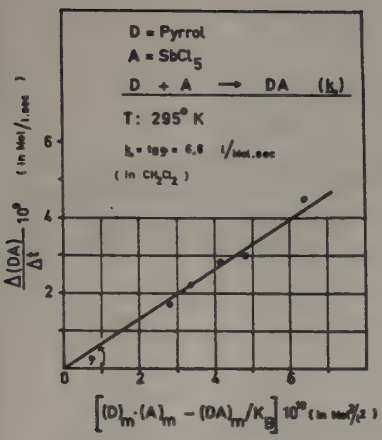


Abb. 42 Graphische Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten $\underrightarrow{k}$ der Reaktion zwischen Pyrrol und $SbCl_5$ in CH_2Cl_2 bei 22°C.
Die Werte von $\Delta(DA)/\Delta t$ und $(DA)_m \cdot (A)_m - 10^{-5.10} \cdot (DA)_m$ sind in der Tabelle 43 angegeben.

b) Thiophen ($\log K_B = 2,04$)

Hier traten, bei den angewendeten Konzentrationen, keine Nebenreaktionen auf. Die entsprechenden Kurven der Bildung eines Thiophen-$SbCl_5$-Komplexes sind in Abb. 43, 44 und 45 dargestellt, die Messwerte einer Reihe in Tab. 44. Für (D) wurde $(D)_0$ gesetzt, da $(D)_0 \gg (A)_0$ war.
Man erhält für 22°C

$$\underrightarrow{k} = 7,95 \cdot 10^{-3} \text{ l/Mol} \cdot \text{sec} \quad \text{(graphisch, Abb. 45)}$$

bzw. $$\underrightarrow{k} = (7,80 \pm 0,16) 10^{-3} \text{ l/Mol} \cdot \text{sec} \quad \text{(Mittelwert, Tab. 44)}$$

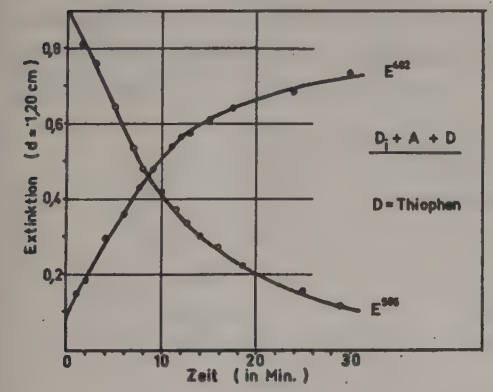


Abb. 43 Zeitliche Änderung der Lichtabsorption des Indikators D_i (402 nm) bzw. des D_iA-Komplexes (585 nm) in Gegenwart von Thiophen.

Anfangskonzentrationen:

$(D_i)_0 = 10,6 \cdot 10^{-6}$ Mol/l
$(A)_0 = 6,2 \cdot 10^{-5}$ "
$(D)_0 = 6,3 \cdot 10^{-1}$ "

Lösungsmittel: CH_2Cl_2
Temp.: 22°C

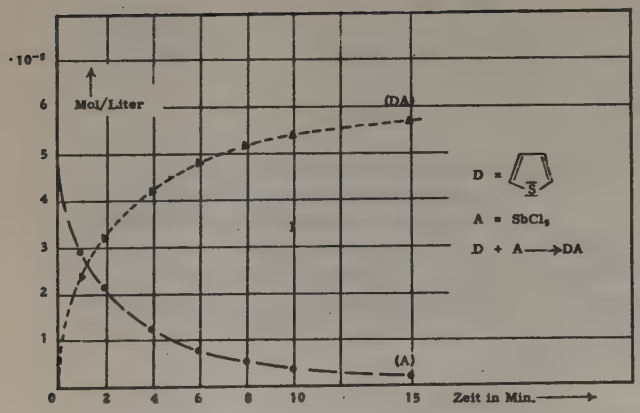


Abb. 44

Zeitliche Änderung der Konzentrationen (DA) und (A) in CH_2Cl_2 bei 22°C (berechnet aus Abb. 43)

Tabelle 44 Berechnung der Geschwindigkeitskonstante $\vec{k}$ der Reaktion zwischen Thiophen und $SbCl_5$ in Methylenchlorid bei 22°C. Alle Konzentrationen in Mol/l

Zeit [1] (in sec)	(DA) 10^5	Δ(DA) 10^6	$\frac{\Delta(DA)}{\Delta t}$ 10^8	$(D)_m = (D)_0$	$(A)_m$ 10^6	$(DA)_m$ 10^5	N [2] 10^6	$\vec{k}$-Werte (in l/mol·sec)
2·60	3.22							
		10.10	8.40	$6.3 \cdot 10^{-1}$	16.00	3.75	10.42	$8.1 \cdot 10^{-3}$
4·60	4.23							
		5.60	4.65	"	10.00	4.55	5.85	7.95 "
6·60	4.79							
		3.50	2.90	"	6.50	5.00	3.60	8.05 "
8·60	5.14							
		2.10	1.75	"	4.50	5.25	2.35	7.45 "
10·60	5.35							
		1.50	1.25	"	3.50	5.45	1.70	7.35 "
12·60	5.50							
							Mittel:	7.80 ± 0.16

[1] Vom Reaktionsbeginn gemessen

[2] $N = (D)_0 \cdot (A)_m - 10^{-2} \cdot (DA)_m$ in $(Mol/l)^2$

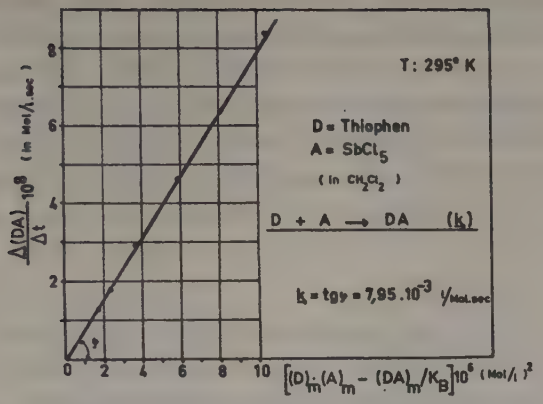


Abb. 45 Graphische Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante $\underrightarrow{k}$ der Reaktion zwischen Thiophen und $SbCl_5$ in Methylenchlorid bei 22°C.
Die Werte von $\Delta(DA)/\Delta t$ und $(D)_0 \cdot (A)_m - 10^{-2.04} \cdot (DA)_m$ sind in der Tabelle 44 zusammengestellt.

Die Reaktion geht also um ca. 3 Zehnerpotenzen langsamer als die mit Pyrrol.

Die Mesomerieenergie für Thiophen ist 29.1 kcal/Mol, die von Pyrrol 21.6 kcal/Mol. Unter der Annahme, dass es für die Bildung des Komplexes notwendig ist zunächst einmal die Mesomerie weitgehend aufzuheben, würde entsprechend dem Gang der Mesomerieenergie im Falle des Pyrrols anzunehmen sein, dass die Reaktion wesentlich schneller geht. Dies ist tatsächlich der Fall. Für Furan, mit einer Mesomerieenergie von 16.2 kcal/Mol müssen wir annehmen, dass die Konstante ca. 10^{+2} l/Mol·sec ist. Eine Direktmessung war bisher nicht möglich, weil durch die schlechte Lage des Bildungsgleichgewichtes zu hohe Konzentrationen zu verwenden sind, so dass die Reaktion absolut zu schnell abläuft. Zusammenfassend ist:

Heterocyclus	Mesomerieenergie in kcal/Mol (experimentell)	$\underrightarrow{k}$ in l/Mol·sec
Furan	16.2	$> 10^{+2}$
Pyrrol	21.6	6.5
Thiophen	29.1	$7.9 \cdot 10^{-3}$

Mit dieser Zusammenstellung kann allerdings nur gezeigt werden, dass die Geschwindigkeitskonstante mit steigender Mesomerieenergie beträchtlich kleiner wird. Weiteres kann auf keinen Fall ausgesagt werden, weil die Aktivierungsenthalpie noch nicht bestimmt wurde und somit die Aktivierungsentropie unbekannt ist. Diese Bestimmungsgrössen sind aber für eine genaue Betrachtung unbedingt notwendig. Wir weisen ausdrücklich hierauf hin, um Missverständnissen vorzubeugen. Die Ermittlung dieser Grösse ist für eine neue Arbeit geplant.

c) Styrol ($\log K_B = 3.31$)

Auch hier traten bei den angewendeten Konzentrationen keine Nebenreaktionen auf. Für diesen Aromaten geben wir beispielsweise die Tabelle 45 und die Abb. 46 und 47 an. Für (D) wurde $(D)_0$ gesetzt, da $(D)_0 \gg (A)_0$ war.
Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wird für 22°C

$$\underrightarrow{k} = (7.50 \pm 0.16)10^{-2}\ 1/\text{Mol}\cdot\text{sec} \quad \text{bzw.} \quad 7.8\cdot 10^{-2}\ 1/\text{Mol}\cdot\text{sec}$$

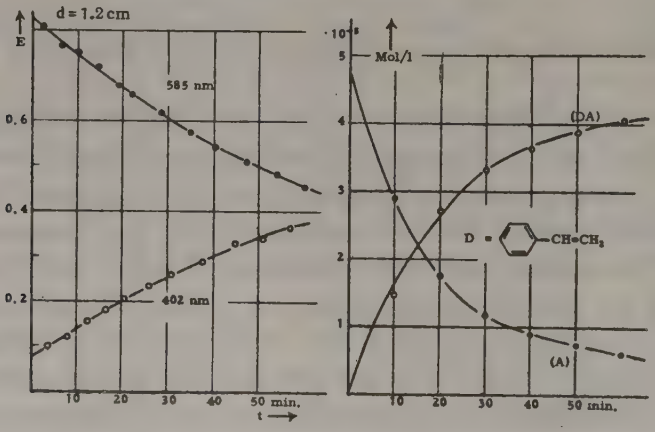


Abb. 46 Links: Zeitliche Änderung der Lichtabsorption des Indikators (402 nm) bzw. des Indikatorkomplexes (585 nm) in Gegenwart von Styrol.

Rechts: Zeitliche Änderung der Konzentration (A) und (DA).

Anfangskonzentrationen: $(D_i)_0 = 9.4 \cdot 10^{-6}$ Mol/l
$(A)_0 = 51.5 \cdot 10^{-6}$ Mol/l
$(D)_0 = 1.04 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

Lösungsmittel CH_2Cl_2, t = 22°C.

Tabelle 45 Berechnung der Geschwindigkeitskonstante $\underrightarrow{k}$ der Reaktion zwischen Styrol und $SbCl_5$ in Methylenchlorid bei 22°C. Alle Konzentrationen in Mol/l

Zeit [1] (in sec.)	(DA) 10^6	Δ(DA) 10^6	$\frac{\Delta(DA)}{\Delta t}$ 10^9	$(D)_m = (D)_0$	$(A)_m$ 10^6	$(DA)_m$ 10^6	N [2] 10^8	$\underrightarrow{k}$-Werte (in l/Mol·sec)
15·60	22.00							
		4.50	15.00	$1.04 \cdot 10^{-2}$	19.70	24.80	19.30	$7.75 \cdot 10^{-2}$
20·60	26.50							
		3.50	11.70	"	15.65	29.00	15.30	7.65· "
25·60	30.00							
		2.80	9.35	"	13.00	32.00	12.00	7.75· "
30·60	32.80							
		2.20	7.35	"	11.00	34.30	9.80	7.50· "
35·60	35.00							
		1.70	5.65	"	9.50	36.00	8.10	6.90· "
40·60	36.70							
								Mittel: 7.50 ± 0.16

[1]) Vom Reaktionsbeginn gemessen

[2]) $N = (D)_0 \cdot (A)_m - 10^{-3.31} \cdot (DA)_m$ in $(Mol/l)^2$

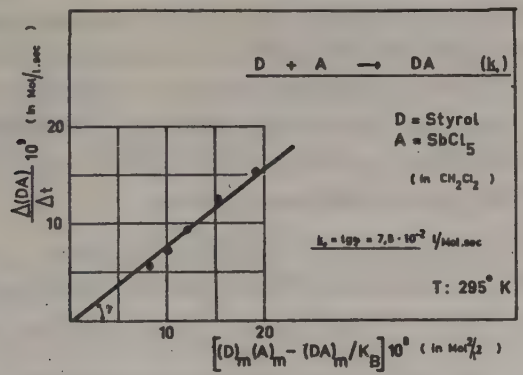


Abb. 47 Graphische Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten $\underrightarrow{k}$ der Reaktion zwischen Styrol und $SbCl_5$ in CH_2Cl_2 bei 22°C. Die Werte von $\Delta(DA)/\Delta t$ und $(D)_0 \cdot (A)_m - 10^{-3.01} \cdot (DA)_m$ sind in Tabelle 45 angegeben.

JORDAN und MATHIESON (11) haben vor einiger Zeit über die Polymerisation des Styrols mit $AlCl_3$ in CCl_4, wobei sie keinen Kokatalysator benötigen, die bimolekulare Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion:

$$M + Kat. \xrightarrow{k} M\,Kat. \quad (M = Monomeres)$$

berechnet zu $\underrightarrow{k} = 1.68 \cdot 10^{-2}\ (l \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1})$ (298°K).

Insoweit wir diese mit der Primärreaktion identifizieren, würde die Konstante grössenordnungsmässig der unsrigen entsprechen. Es ist allerdings noch zu berücksichtigen, dass hier als Acceptor $AlCl_3$ verwendet wird.
WELCH (42) hat für die Primärreaktion der Styrolpolymerisation mit Alkyllithium bei 303°K $\underrightarrow{k}$ = $1.2 \cdot 10^{-1}$ ($l \cdot Mol^{-1}$ sec^{-1}) angegeben.

2. Bildungsgeschwindigkeit des Gesamtkomplexes D_iRXA mit D_i = Indikator, A = $SbCl_5$ und RX = Alkohol, bzw. Alkylhalogenid

Einige der auf ihren Elektronendonator-Charakter nach der Indikatormethode untersuchten Verbindungen zeigten zusätzlich eine "kokatalytische" Wirkung, wie aus der bathochromen Verschiebung der Lichtabsorption zu schliessen ist:

$$D_i \xrightarrow{A} D_iA \xrightarrow{RX} D_iRXA$$

(402 nm) (585 nm) (640 bis 660 nm)

Da die Reaktion mit einem dritten Partner ("Kokatalysator") besonders im Hinblick auf die kationische Ionenkettenpolymerisation von grossem Interesse ist, haben wir die Bildungsgeschwindigkeit des D_iRXA-Komplexes näher untersucht. Bei unseren kinetischen Messungen handelt es sich lediglich um die Bildungsgeschwindigkeit des Primärkomplexes mit und ohne "Kokatalysator". Eine weitere Reaktion kann hier wegen den kleinen Konzentrationen nicht stattfinden trotzdem, dass manche der Primärkomplexe wie z.B. bei Styrol, Pyrrol, Furan und Thiophen eine beträchtliche Reaktionsfähigkeit besitzen.

Die untersuchten "Kokatalysatoren" sind: Methanol, Äthanol, Äthylchlorid, Isopropylchlorid und tert.-Butylchlorid. Über den Reaktionsmechanismus der D_iRXA-Bildung wurde schon früher berichtet (34). Es bestehen nämlich drei Möglichkeiten:

$$\begin{array}{lll} \text{I} & \text{(a)} & RX + A \rightleftharpoons RXA \\ & \text{(b)} & D_i + RXA \rightleftharpoons D_iRXA \\ \text{II} & \text{(a)} & D_i + A \rightleftharpoons D_iA \\ & \text{(b)} & D_iA + RX \rightleftharpoons D_iRXA \\ \text{III} & & D_i + A + RX \rightleftharpoons D_iRXA \end{array}$$

Die Reaktion III, ein Dreierstoss, ist bei den kleinen Konzentrationen, die wir verwendeten, ausgeschlossen. Andererseits ist nach Messungen von FONTANA

und HEROLD (43), RICHARDSON und BENSON (44), ELEY und KING (45), WIBERG und SCHMIDT (46), BROWN und PEARSALL (47) die Existenz katalytisch aktiver Verbindungen vom Typ $H^+(MeX_{n+1})^-$ bezweifelt worden, so dass in diesem Fall Mechanismus I unwahrscheinlich ist. Dagegen konnte der Mechanismus II wie er auch von MÜLLER (40) vertreten wird, experimentell aus der Reaktion mit CH_3COCl gestützt werden (34).

Überdies haben wir bei Methanol, Äthanol und tert.-Butylchlorid gefunden, dass beim Überschuss dieser Stoffe die Banden D_iA und D_iRXA nicht auftreten. Reaktion I(b) sollte in diesem Fall ausgelöst werden, da alles $SbCl_5$ als Komplex mit Alkohol bzw. tert.-Butylchlorid gebunden ist. Daraus ist zu schliessen, dass entweder die Reaktion I(b) unmessbar langsam abläuft oder, dass der dabei entstandene $SbCl_5$-Komplex inaktiv ist.
Zum Gegensatz gestattet Mechanismus II (abgesehen von seiner Wahrscheinlichkeit) die Berechnung der Bildungsgeschwindigkeit des D_iRXA-Komplexes, da bei geeigneten Konzentrationen die Umwandlung $D_iA \longrightarrow D_iRXA$ mit messbarer Geschwindigkeit abläuft und sich optisch verfolgen lässt.

Für die Geschwindigkeit der Reaktion $D_iA + RX \rightleftharpoons D_iRXA$ gilt:

$$(52) \qquad \frac{\Delta(D_iRXA)}{\Delta t} = \underrightarrow{k}(D_iA)_m \cdot (RX)_m - \underleftarrow{k}(D_iRXA)_m$$

oder

$$(53) \qquad \frac{\Delta(D_iRXA)}{\Delta t} = \underrightarrow{k}\left[(D_iA)_m \cdot (RX)_m - \frac{\underleftarrow{k}}{\underrightarrow{k}} \cdot (D_iRXA)_m\right]$$

d.h.

$$(54) \qquad \underrightarrow{k} = \frac{\Delta(D_iRXA)/\Delta t}{(D_iA)_m \cdot (RX)_m - (D_iRXA)_m/K_B}, \quad \text{da} \quad K_B = \underrightarrow{k}/\underleftarrow{k} \text{ ist.}$$

Die Grössen (D_iA) und (D_iRXA) werden jeweils aus den Extinktionskoeffizienten und aus den bei den Maxima gemessenen Extinktionen nach ähnlichen Gleichungen wie (30a) und (31a) ermittelt.

Die Berechnung von $\underrightarrow{k}$ erfolgt nach derselben Weise wie bei den Aromaten; die aus den optischen Daten errechneten Konzentrationen (D_iA) und (D_iRXA) werden gegen die Zeit aufgetragen und gemäss Gl. (54) sowie graphisch die Konstante $\underrightarrow{k}$ ermittelt. Für die Messfehler gilt dasselbe wie dort. Für $(RX)_0 \gg (A)_0$ wird Gleichung (54), wenn K_B nicht allzu klein ist, zu

(55) $$\underrightarrow{k} = \frac{\Delta(D_iRXA)/\Delta t}{(D_iA)_m \cdot (RX)_0}$$

vereinfacht, da in diesem Falle die Grösse $(D_iRXA)_m/K_B$ gegenüber $(D_iA)_m \cdot (RX)_0$ so klein ist, dass sie vernachlässigt werden kann.

a) RX = Methylalkohol

In Abb. 48 sind die Absorptionsspektren des Indikators D_i (402 nm) bzw. des $D_iA \cdot CH_3OH$-Komplexes (660 nm) in CH_2Cl_2 bei 22°C dargestellt. Hieraus ersieht man, dass Methanol nicht nur als "Kokatalysator" (Auftreten einer Bande bei 660 nm anstatt der bei 585 nm) sondern auch als starker Elektronendonator (siehe Spektren 2 und 3) wirkt. Die aus den reinen D_iRXA-Banden errechneten Extinktionskoeffizienten bei 660 und 585 nm sind zusammen mit den ε-Werten der D_iA-Bande in der Tabelle 46 angegeben.

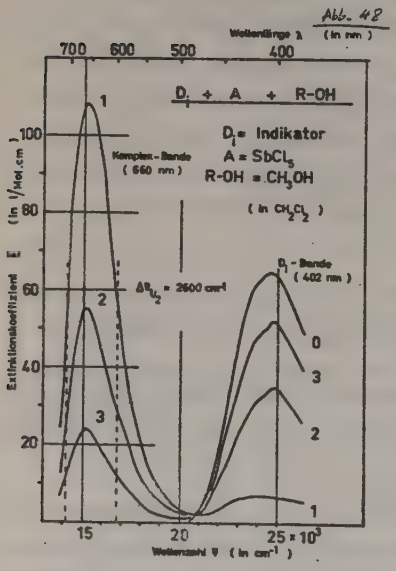


Abb. 48 Reine D_i- und $D_iA \cdot CH_3OH$-Banden in CH_2Cl_2 bei 22°C. Hieraus wurden die Extinktionskoeffizienten der $D_iA \cdot CH_3OH$-Bande (λ_{max} = 660 nm) bei 585 bzw. 660 nm ermittelt.

Anfangskonzentrationen (Mol/l)

Nr.	$(D_i)_0$	$(A)_0$	$(CH_3OH)_0$
0	$10.4 \cdot 10^{-6}$	-	-
1	"	$3.0 \cdot 10^{-3}$	$0.41 \cdot 10^{-1}$
2	"	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.235 \cdot 10^{-1}$
3	"	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$3.30 \cdot 10^{-1}$

Tabelle 46 Extinktionskoeffizienten bei den Maxima der Banden D_iA und $D_iA \cdot CH_3OH$ in CH_2Cl_2 bei 22°C

Absorb. System	λ_{max} (nm)	Extinktionskoeffizient ε (l/mol·cm)	
		bei 585 nm	bei 660 nm
D_iA	585	$80.0 \cdot 10^3$	$31.5 \cdot 10^3$
$D_iA \cdot CH_3OH$	660	$46.0 \cdot 10^3$	$124.0 \cdot 10^3$

Gleichungen (30a) und (31a) ergeben nun:

(56) $$(D_iA) = (12.20\, E_g^{585} - 4.53\, E_g^{660})10^{-6} \text{ Mol/l}$$

(57) $$(D_iA \cdot CH_3OH) = (7.90\, E_g^{660} - 3.10\, E_g^{585})10^{-6} \text{ Mol/l}$$

wobei E_g^{585} und E_g^{660} die (mit d = 1.20 cm) gemessenen Extinktionen bei 585 bzw. 660 nm sind.

Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante $\underrightarrow{k}$ der Reaktion

$$D_iA + CH_3OH \longrightarrow D_iA \cdot CH_3OH$$

wurden zunächst wie Abb. 49 (links) zeigt, die Extinktionen E_g^{585} und E_g^{660} gegen die Zeit aufgetragen und (D_iA) bzw. $(D_iA \cdot CH_3OH)$ gemäss (56) bzw. (57) bei verschiedenen Zeiten berechnet und auch gegen die Zeit aufgetragen (Abb. 49, rechts).

Die Gleichgewichtskonstante K_B ist bei CH_3OH verhältnismässig sehr gross; für t = 10 Min. (siehe Abb. 49) ergibt sich

$$\frac{(D_iA \cdot CH_3OH)}{(D_iA)\,(CH_3OH)_0} = \frac{8.66 \cdot 10^{-6}}{0.60 \cdot 10^{-6} \cdot 1.23 \cdot 10^{-3}} = 10^{4.08}$$

Da aber hier das Gleichgewicht noch nicht erreicht ist, muss $\lg K_B \gg 4.08$ sein.

In dem Versuch der Abb. 49 war $(CH_3OH)_0 \gg (A)_0$, so dass $\underrightarrow{k}$ gemäss Gleichung (55) ermittelt werden konnte. Die berechneten $\underrightarrow{k}$-Werte sind in der Tabelle 47 zusammengestellt.

Der Mittelwert beträgt

$$\underrightarrow{k} = 4.00 \pm 0.13 \text{ (l/Mol·sec)}$$

Die graphische Ermittlung ist in der Abb. 50 dargestellt und ergibt auch $\underrightarrow{k}$ = 4.0 l/Mol·sec.

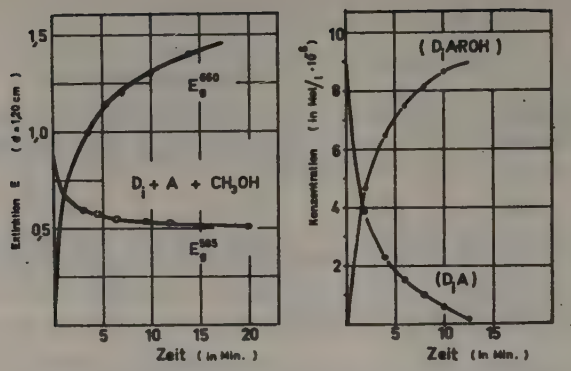


Abb. 49 "Kokatalytische" Wirkung des Methylalkohols.

Links: Zeitliche Änderung der Lichtabsorption bei 585 und 660 nm in CH_2Cl_2 bei 22°C.

Rechts: Umwandlung des D_iA-Komplexes in $D_iA \cdot CH_3OH$-Komplex.

Anfangskonzentrationen:

$(D_i)_0 = 9.10 \cdot 10^{-6}$ Mol/l

$(A)_0 = 62.0 \cdot 10^{-6}$ "

$(CH_3OH)_0 = 1.23 \cdot 10^{-3}$ "

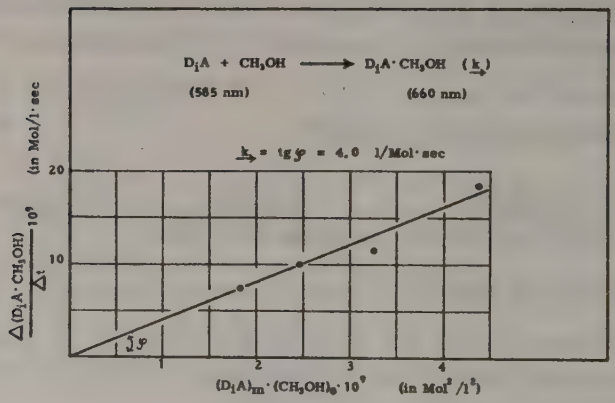


Abb. 50 Graphische Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante $\underrightarrow{k}$ der Reaktion $D_iA + CH_3OH \rightarrow D_iA \cdot CH_3OH$ in CH_2Cl_2 bei 22°C

Die Werte von $\Delta(D_iA \cdot CH_3OH)/\Delta t$ und $(D_iA)_m \cdot (CH_3OH)_0$ sind in der Tabelle 47 angegeben.

Tabelle 47 Berechnung der Geschwindigkeits-Konstante $\underrightarrow{k}$ der Reaktion $D_iA + CH_3OH \longrightarrow D_iA \cdot CH_3OH$ in CH_2Cl_2 bei 22°C. Alle Konzentrationen in Mol/l

Zeit [1] (sec)	(D_iA) 10^6	$(D_iA \cdot CH_3OH)$ 10^6	$\Delta(D_iA \cdot CH_3OH)$ 10^6	$\frac{\Delta(D_iA \cdot CH_3OH)}{\Delta t}$ 10^9	$(D_iA)_m$ 10^6	$(D_iA \cdot CH_3OH)_m$ 10^6	N [2] 10^9	$\underrightarrow{k}$ (l/Mol · sec)
120	4.10	4.70						
			1.10	18.40	3.55	5.25	4.37	4.20
180	3.00	5.80						
			0.70	11.70	2.65	6.15	3.26	3.60
240	2.30	6.50						
			0.60	10.00	2.00	6.80	2.46	4.05
300	1.70	7.10						
			0.45	7.50	1.48	7.32	1.82	4.10
360	1.25	7.55						
							Mittel:	4.00 ± 0.13

[1] Vom Reaktionsbeginn gemessen

[2] $N = (D_iA)_m \cdot (CH_3OH)_0$ in Mol^2/l^2

b) RX = Äthylalkohol

In dem hier angegebenen Versuch (siehe Abb. 53) lässt sich die Gleichgewichtskonstante K_B durch Extrapolation der (D_iA)- und ($D_iA \cdot C_2H_5OH$)-Messkurven ermitteln. Diese Methode wurde schon früher bei der K_B-Ermittlung von $D + A \rightleftharpoons DA$ mit D = Pyrrol bzw. Styrol angewandt (siehe Seite 53 und 57). Die im Gleichgewichtszustand durch Extrapolation ermittelten Konzentrationen betragen

$$(D_iA) = 4.7 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/l}$$

$$\text{und} \quad (D_iA \cdot C_2H_5OH) = 3.1 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/l}$$

Daraus ergibt sich $K_B = 10^{3.7}$ l/Mol

Die Messergebnisse einer Versuchsreihe sind in den Abb. 51, 52, 53 und 54 sowie in den Tabellen 48 und 49 wiedergegeben. Die Gleichungen für (D_iA) und ($D_iA \cdot C_2H_5OH$) lauten:

(58) $$(D_iA) = (12.6\, E_g^{585} - 4.6\, E_g^{650}) \cdot 10^{-6} \text{ Mol/l}$$

(59) $$(D_iA \cdot C_2H_5OH) = (8.55\, E_g^{650} - 4.06\, E_g^{585}) \cdot 10^{-6} \text{ Mol/l}$$

Für die Konstante $\underrightarrow{k}$, unter Berücksichtigung des Gleichgewichtes nach Gl. (54), ergibt sich:

$\underrightarrow{k} = 2.18 \pm 0.07$ l/Mol·sec. (Mittelwert, Tab. 49)

bzw.

$\underrightarrow{k} = 2.26$ l/Mol·sec (graphisch, Abb. 54)

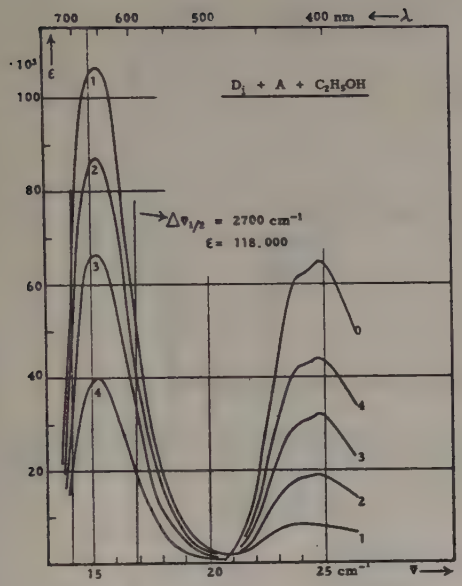


Abb. 51

Reine D_i- und $D_iA \cdot C_2H_5OH$-Banden in CH_2Cl_2 bei 22°C.
Hieraus wurden die Extinktionskoeffizienten der $D_iA \cdot C_2H_5OH$-Bande bei 585 bzw. 650 nm ermittelt.

Anfangskonzentrationen (Mol/l)

Nr.	$(D_i)_0$	$(A)_0$	$(C_2H_5OH)_0$
1	$7.80 \cdot 10^{-6}$	$1.03 \cdot 10^{-4}$	$1.13 \cdot 10^{-2}$
2	"	"	$2.26 \cdot 10^{-2}$
3	"	"	$3.39 \cdot 10^{-2}$
4	"	"	$4.52 \cdot 10^{-2}$
0	"	-	-

Tabelle 48 Extinktionskoeffizienten bei den Bandenmaxima von D_iA und $D_iA \cdot C_2H_5OH$ in CH_2Cl_2 bei 22°C. Daraus wurden (D_iA) und $(D_iA \cdot C_2H_5OH)$ gemäss Gl. (58) und (59) ermittelt.

Absorb. System	λ_{max} (nm)	Extinktionskoeffizient ε (l/Mol·cm)	
		bei 585 nm	bei 650 nm
D_iA	585	$80.0 \cdot 10^3$	$38.0 \cdot 10^3$
$D_iA \cdot C_2H_5OH$	650	$43.0 \cdot 10^3$	$118.0 \cdot 10^3$

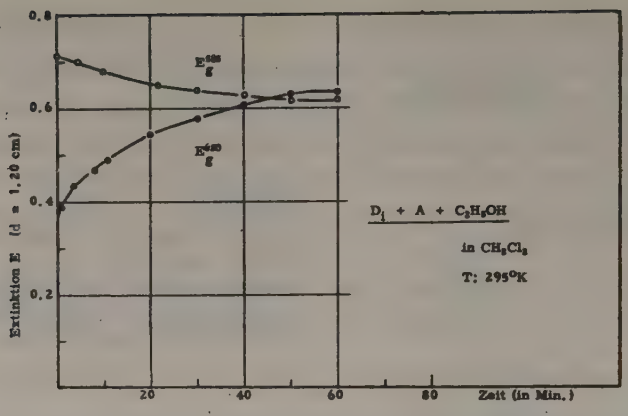


Abb. 52 "Kokatalytische" Wirkung des Äthylalkohols; zeitliche Änderung der Lichtabsorption bei 585 und 650 nm in CH_2Cl_2 bei 22°C

Anfangskonzentrationen:

$(D_i)_o = 7.8 \cdot 10^{-6}$ Mol/l

$(A)_o = 20.6 \cdot 10^{-6}$ "

$(C_2H_5OH)_o = 1.36 \cdot 10^{-4}$ "

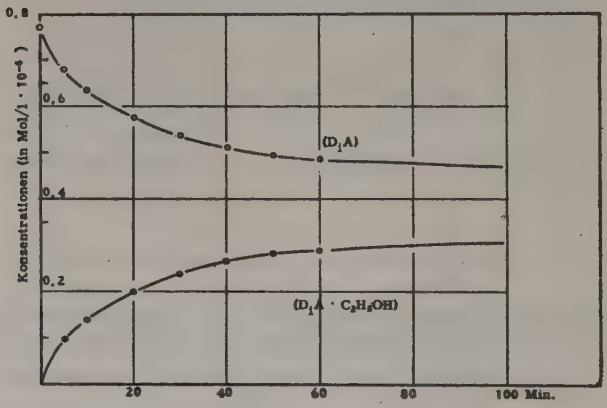


Abb. 53 Zeitliche Änderung der Konzentrationen (D_iA) und $(D_iA \cdot C_2H_5OH)$ in CH_2Cl_2 bei 22°C.
Die Ermittlung der Konzentrationen erfolgte aus Abb. 52 gemäss Gleichungen (58) und (59).

Tabelle 49 Berechnung der Geschwindigkeits-Konstante $\underrightarrow{k}$ der Reaktion $D_iA + C_2H_5OH \longrightarrow D_iA \cdot C_2H_5OH$ ($K_B = 10^{3,7}$) in CH_2Cl_2 bei 22°C. Alle Konzentrationen in Mol/l

Zeit [1] (sec)	$(D_iA \cdot C_2H_5OH)$ 10^6	$\Delta(D_iA \cdot C_2H_5OH)$ 10^6	$\frac{\Delta(D_iA \cdot C_2H_5OH)}{\Delta t}$ 10^{10}	$(D_iA)_m$ 10^6	$(D_iA \cdot C_2H_5OH)_m$ 10^6	N [2] 10^{10}	$\underrightarrow{k}$ (l/Mol·sec)
5·60	1.00						
		0.40	13.30	6.60	1.20	6.20	2.20
10·60	1.40						
		0.35	11.65	6.20	1.57	4.90	2.35
15·60	1.75						
		0.25	8.35	5.90	1.87	3.96	2.10
20·60	2.00						
		0.20	6.65	5.70	2.10	3.20	2.05
25·60	2.20						
						Mittel:	2.18 ± 0.07

[1]) Vom Reaktionsbeginn gemessen

[2]) $N = (D_iA)_m\,(C_2H_5OH)_m - 10^{-3,7} \cdot (D_iA \cdot C_2H_5OH)_m$ $(Mol/l)^2$

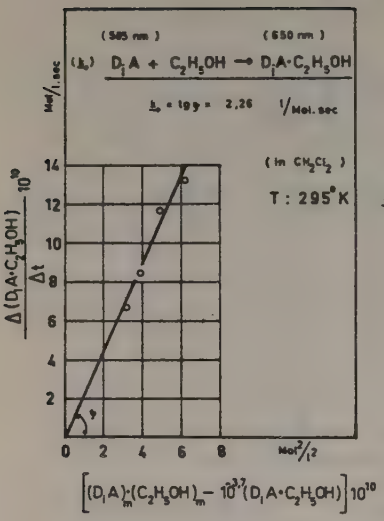


Abb. 54 Graphische Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante $\underrightarrow{k}$ der Reaktion $D_iA + C_2H_5OH \rightarrow D_iA \cdot C_2H_5OH$ in CH_2Cl_2 bei 22°C

c) RX = Äthylchlorid

Wie auf Seite 59 erwähnt wurde, trat hier auch nach mehreren Tagen keine Bandenverschiebung nach längeren Wellen ein, so dass dieses Alkylhalogenid bei den angewendeten Konzentrationen (1 Mol/l C_2H_5Cl und 10^{-4} Mol/l $SbCl_5$) praktisch kein "Kokatalysator" ist.

d) RX = Isopropylchlorid

Dagegen wirkt Isopropylchlorid als Elektronendonator, sowie auch als "Kokatalysator" (siehe Seite 59).

Die Reaktion $D_iA + RX \longrightarrow D_iRXA$
(585 nm) (640 nm)

war bei den angewendeten Konzentrationen so langsam, dass sie mehrere Tage optisch verfolgt werden musste. Die Messergebnisse einer Versuchsreihe sind in den folgenden Abbildungen 55, 56, 57 und 58 sowie in den Tabellen 50 und 51 angegeben.

Aus den gemessenen Extinktionen bei 585 und 640 nm wurden jeweils die Konzentrationen (D_iA) und (D_iRXA) nach den Gleichungen

(60) $$(D_iA) = (15.90\, E_g^{585} - 9.50\, E_g^{640}) \cdot 10^{-6} \text{ Mol/l}$$

(61) $$(D_iRXA) = (12.70\, E_g^{640} - 7.30\, E_g^{585}) \cdot 10^{-6} \text{ Mol/l}$$

berechnet.

Die Errechnung von $\underrightarrow{k}$ erfolgte wie bei CH_3OH nach der Gleichung (55), d.h. ohne Berücksichtigung der "Rück"-Reaktion, da $(RX)_0 \gg (A)_0$ war. Für die Gleichgewichtskonstante, wie Abb. 57 bei t = 4 Tage zeigt, muss $K_B > 10^{1,0}$ sein.

Für $\underrightarrow{k}$ ergibt sich

$\underrightarrow{k} = (3.78 \pm 0.17) \cdot 10^{-6}$ l/Mol·sec (Mittelwert, Tab. 51)

$\underrightarrow{k} = 3.95 \cdot 10^{-6}$ l/Mol·sec (graphisch, Abb. 58)

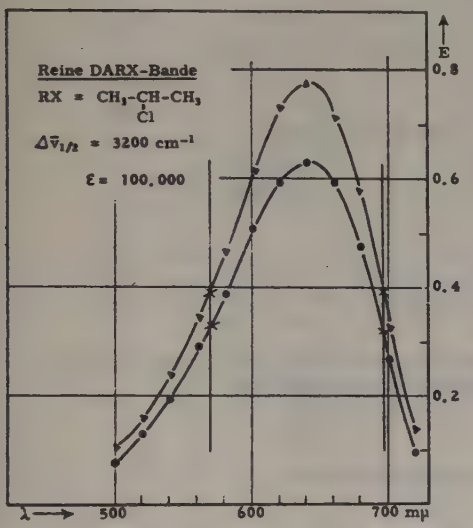


Abb. 55

Reine D_iRXA-Banden (λ_{max} = 640 nm) in CH_2Cl_2 bei 22°C.

Hieraus wurden die Extinktionskoeffizienten bei 585 und 640 nm ermittelt (siehe Tab. 50). RX = Isopropylchlorid

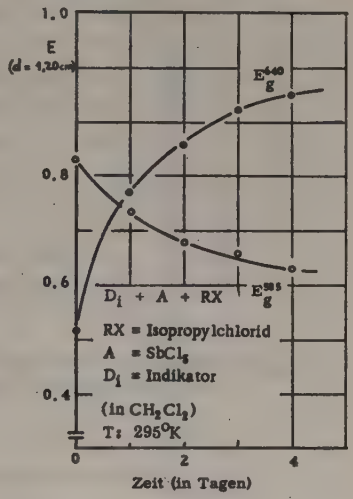


Abb. 56

"Kokatalytische" Wirkung des Isopropylchlorids; zeitliche Änderung der Lichtabsorption bei 585 bzw. 640 nm in CH_2Cl_2 bei 22°C.

Anfangskonzentrationen:

$(D_i)_0 = 7.6 \cdot 10^{-6}$ Mol/l

$(A)_0 = 1.0 \cdot 10^{-4}$ Mol/l

$(RX)_0 = 1.81$ Mol/l

Tabelle 50 Extinktionskoeffizienten der Banden D_iA und D_iRXA bei den Bandenmaxima 585 und 640 nm, in CH_2Cl_2 bei 22°C. RX = Isopropylchlorid.

Absorb. System	λ_{max} (nm)	Extinktionskoeffizient ε (l/Mol·cm)	
		bei 585 nm	bei 640 nm
D_iA	585	$80.0 \cdot 10^3$	$46.0 \cdot 10^3$
D_iRXA	640	$60.0 \cdot 10^3$	$100.0 \cdot 10^3$

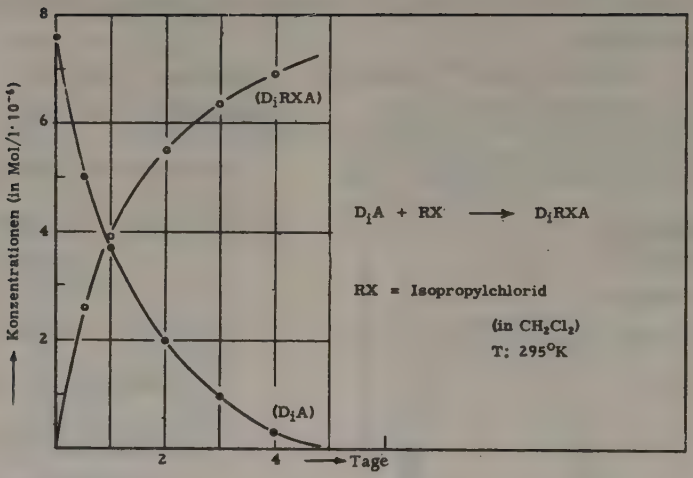


Abb. 57 Zeitliche Änderung der Konzentrationen (D_iA) und (D_iRXA) in CH_2Cl_2 bei 22°C (berechnet aus Abb. 56)

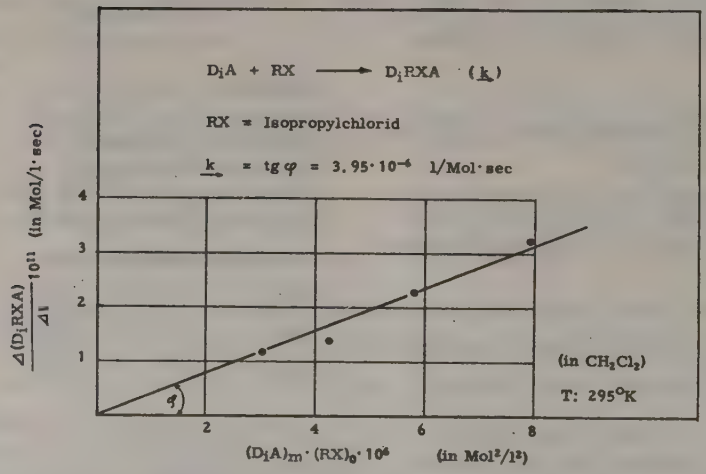


Abb. 58 Graphische Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante $\vec{k}$ der Reaktion $D_iA + RX \rightarrow D_iRXA$ in CH_2Cl_2 bei 22°C. RX = Isopropylchlorid.

Tabelle 51 Berechnung der Geschwindigkeits-Konstante $\underrightarrow{k}$ der Reaktion $D_iA + RX \rightarrow D_iRXA$ mit RX = Isopropylchlorid in CH_2Cl_2 bei 22°C. Alle Konzentrationen in Mol/l

Zeit [1] (sec)	(D_iA) 10^6	(D_iRXA) 10^6	$\Delta(D_iRXA)$ 10^6	$\frac{\Delta(D_iRXA)}{\Delta t}$ 10^{11}	$(D_iA)_m$ 10^6	$(D_iRXA)_m$ 10^6	N [2] 10^6	$\underrightarrow{k} \cdot 10^6$ (l/Mol·sec)
0.5·24·3600	5.10	2.50						
			1.40	3.24	4.40	3.20	7.95	4.08
1.0· "	3.70	3.9						
			1.00	2.32	3.20	4.40	5.80	4.00
1.5· "	2.70	4.90						
			0.60	1.38	2.35	5.20	4.26	3.25
2.0· "	2.00	5.50						
			0.50	1.16	1.70	5.75	3.08	3.78
2.5· "	1.40	6.00						
							Mittel:	3.78 ± 0.17

[1]) vom Reaktionsbeginn gemessen

[2]) $N = (D_iA)_m(RX)_0$.

e) RX = tert.-Butylchlorid

Das tert.-Butylchlorid ist ein viel stärkerer "Kokatalysator" als das Isopropylchlorid. Der $\underrightarrow{k}$-Wert liegt hier 3 Zehnerpotenzen höher als bei Isopropylchlorid. Die Messergebnisse einer Versuchsreihe sind in den Abbildungen 59, 60 und 61 sowie in der Tabelle 52 wiedergegeben.
Abb. 37 enthält die reinen D_iRXA-Banden (λ_{max} = 640 nm) und Tabelle 40 die daraus errechneten Extinktionskoeffizienten. Die Ermittlung von (D_iA) und (D_iRXA) erfolgte nach den Gleichungen (30b) und (31b).

Für die Konstanten K_B und $\underrightarrow{k}$ ergibt sich:

$\lg K_B = 1.75$ (Durch Extrapolation, Abb. 60)

$\underrightarrow{k} = (7.84 \pm 0.24) \cdot 10^{-3}$ l/Mol·sec. (Mittelwert, Tab. 52)

bzw.

$\underrightarrow{k} = 7.90 \cdot 10^{-3}$ l/Mol·sec. (graphisch, Abb. 61)

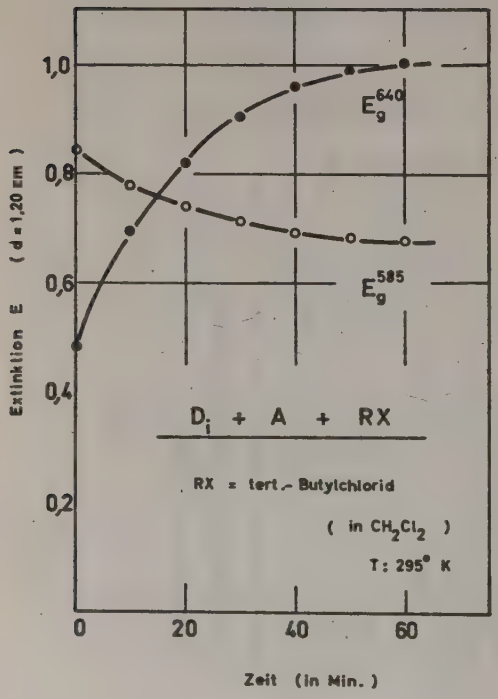


Abb. 59

"Kokatalytische" Wirkung des tert.-Butylchlorids; zeitliche Änderung der Lichtabsorption bei 585 bzw. 640 nm in CH_2Cl_2 bei 22°C.

Anfangskonzentrationen:

$(D_i)_0 = 9.10 \cdot 10^{-6}$ Mol/l

$(A)_0 = 1.00 \cdot 10^{-4}$ Mol/l

$(RX)_0 = 8.10 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

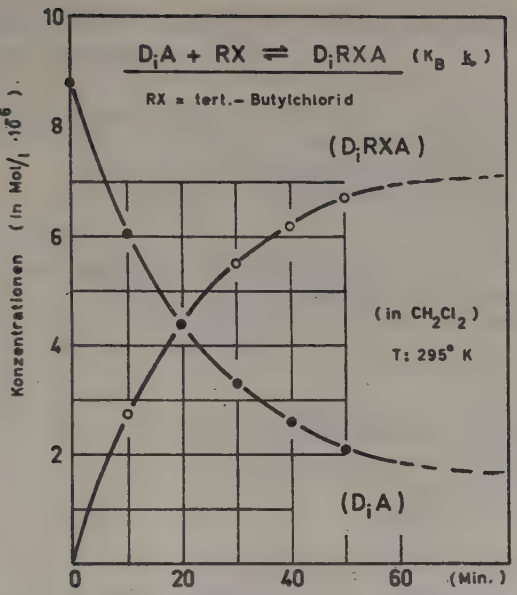


Abb. 60 Zeitliche Änderung der Konzentrationen (D_iA) und (D_iRXA) in CH_2Cl_2 bei 22°C (berechnet aus Abb. 59).

Durch Extrapolation (t = 120 Min.) ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante

$$K_B = \frac{7.2 \cdot 10^{-6}}{1.6 \cdot 10^{-6} \cdot 8.1 \cdot 10^{-2}} = 10^{1.75}$$

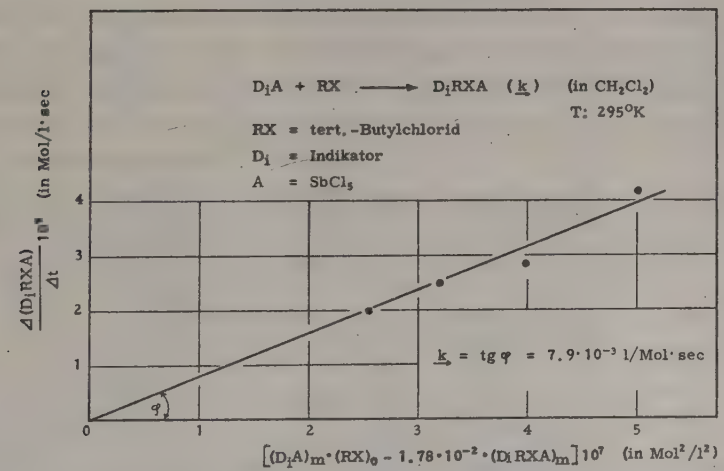


Abb. 61 Graphische Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante $\underline{k}$ der Reaktion $D_iA + RX \longrightarrow D_iRXA$ in CH_2Cl_2 bei 22°C. RX = tert.-Butylchlorid. Die Werte von $\Delta(D_iRXA)/\Delta t$ und $(D_iA)_m(RX)_o - 1.78 \cdot 10^{-2} (D_iRXA)_m$ sind in der Tab. 52 angegeben

Tabelle 52 Berechnung der Geschwindigkeits-Konstante $\underrightarrow{k}$ der Reaktion

$D_iA + RX \longrightarrow D_iRXA$ ($K_B = 1.78 \cdot 10^{-2}$ l/Mol) in CH_2Cl_2 bei 22°C

RX = tert.-Butylchlorid. Alle Konzentrationen in Mol/l

Zeit [1] (sec.)	(D_iA) 10^6	(D_iRXA) 10^6	$\Delta(D_iRXA)$ 10^6	$\frac{\Delta(D_iRXA)}{\Delta t}$ 10^9	$(D_iA)_m$ 10^6	$(D_iRXA)_m$ 10^6	N [2] 10^7	$\underrightarrow{k} \cdot 10^3$ (l/Mol·sec)
5·60	7.30	1.50						
			1.25	4.17	6.67	2.13	5.02	8.25
10·60	6.05	2.75						
			0.85	2.83	5.62	3.18	3.98	7.15
15·60	5.20	3.60						
			0.75	2.50	4.82	3.98	3.19	8.10
20·60	4.45	4.35						
			0.60	2.00	4.15	4.65	2.55	7.85
25·60	3.85	4.95						
							Mittel:	7.84 ± 0.24

[1]) Vom Reaktionsbeginn gemessen

[2]) $N = (D_iA)_m \cdot (RX)_0 - 1.78 \cdot 10^{-2} \cdot (D_iRXA)_m$ $(Mol/l)^2$

In der folgenden Tabelle 53 sind die ermittelten $\underset{\sim}{k}$-Werte für die drei Alkylchloride zusammengestellt.

Tabelle 53 Geschwindigkeits-Konstante $\underset{\sim}{k}$ der Reaktion $D_iA + RX \rightarrow D_iRXA$ mit RX = Äthylchlorid, Isopropylchlorid und tert.-Butylchlorid, in CH_2Cl_2 bei 22°C, sowie mit RX = Acetylchlorid in Benzol bei 22°C (34).

Alkylchlorid	Anfangskonzentration (Mol/l)		Reaktionsdauer (bis zur Einstellung des Gleichgewichts)	$\underset{\sim}{k}$-Wert (l/Mol·sec)
	$(D_iA)_0$	$(RX)_0$		
Äthylchlorid	$9.0 \cdot 10^{-6}$	2.0	Hier trat keine Bandenverschiebung ein (auch nach mehreren Tagen).	sehr klein
Isopropylchlorid	$7.6 \cdot 10^{-6}$	1.8	5-6 Tage	$3.8 \cdot 10^{-6}$
tert.-Butylchlorid	$9.0 \cdot 10^{-6}$	0.08	2 Std.	$7.8 \cdot 10^{-3}$
CH_3COCl (34)	$4.0 \cdot 10^{-6}$	0.1	14 Min.	$3.53 \cdot 10^{-2}$

Auf Grund der gefundenen $\underset{\sim}{k}$-Werte ist tert.-Butylchlorid viel reaktionsfähiger als Isopropylchlorid und dies als Äthylchlorid. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit Angaben von MEERWEIN (48) über die Anlagerungsgeschwindigkeit der gleichen Älkylchloride an den $SbCl_5$-Komplex des Benzonitrils (C_6H_6-C≡N → $SbCl_5$), wonach beim tert.-Butylchlorid die Reaktion sehr heftig ist, während sie beim Isopropylchlorid eine Stunde und beim Äthylchlorid mehrere Tage dauert (siehe Tabelle 54).

Tabelle 54 Versuch von MEERWEIN (48): Geschwindigkeit der Reaktion C_6H_5-C≡N→$SbCl_5$ + RCl ⟶ $[C_6H_5\text{-}C{\equiv}N\text{-}R]SbCl_6$ mit RCl = Äthylchlorid, Isopropylchlorid und tert.-Butylchlorid.

Alkylchlorid	Molverhältnis $\frac{(C_6H_5\text{-}C{\equiv}N{\rightarrow}SbCl_5)}{(RCl)}$	Beginn der Kristallisation nach	Ausbeute und Zeitdauer
Äthylchlorid	1:12	10 Tage	75 % nach 1 Monat
Isopropylchlorid	1:10	1 Stunde	83 % nach 1 Tag
tert.-Butylchlorid	1:2.2	sofort	90 % sofort

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Darstellung des Indikators und Reinigung der einzelnen Donatoren und Lösungsmittel

Im folgenden werden hauptsächlich die Darstellungsmethoden für den Indikator (11-Phenylundecapentaenal) und 7-Phenylheptatrienal sowie die Reinigungsmethoden für die verwendeten Lösungsmittel und untersuchten Donatoren angegeben. Bei spektralphotometrischen Untersuchungen mit Lewis-Säuren ist notwendig, dass alle Substanzen sowie das Lösungsmittel völlig trocken und spektralrein sowie frei auch von katalytisch wirksamen Stoffen sein müssen. Es versteht sich nun von selbst, dass auch die Herstellung der Lösungen sowie das Auffüllen der Küvetten nur unter weitgehendstem Ausschluss der Luftfeuchtigkeit ausgeführt werden dürfen.

1. Darstellung und Reinigung des Indikators 11-Phenylundecapentaenals und 7-Phenylheptatrienals

Beide Aldehyde entstehen bei der Kondensation von Zimtaldehyd und Crotonaldehyd. Nach KUHN und WINTERSTEIN (49) erfolgt die Reaktion in alkoholisch-wässrigem Medium durch Zugabe von Piperidinacetat.

Die Kondensation verläuft glatt, die Schwierigkeit besteht in der Trennung der beiden Kondensationsprodukte. Durch unterschiedliche Reaktionsdauer und Konzentrationen der Teilnehmer konnte der prozentuale Anteil der Ausbeute an 11-Phenylundecapentaenal und 7-Phenylheptatrienal verändert werden. Bei der sich anschliessenden Aufarbeitung und Abtrennung beider Aldehyde wurde jeweils das Hauptprodukt durch fraktionierte Kristallisation und Sublimation weitgehendst gereinigt und laufend spektralphotometrisch kontrolliert (Bestimmung des Extinktionskoeffizienten, Lage der Absorptionsbande sowie der Oscillatorenstärke).

2. Reinigung des Acceptors ($SbCl_5$)

Als Acceptor diente ausschliesslich Antimonpentachlorid (Merck). Dieses wurde durch Destillation bei 17 Torr/70°C gereinigt und unter Luftausschluss in kleine Ampullen abgefüllt und aufbewahrt. Jede Ampulle wurde für die Herstellung nur einer Messlösung verwendet und danach verworfen.

3. Reinigung der einzelnen Donatoren

a) Äthylalkohol (p.a., Merck)

Der "absolute" Äthylalkohol enthält gewöhnlich noch Wasser in Mengen bis zu etwa 1 %. Zur Vortrocknung lässt man ihn einige Tage mit frisch dargestelltem CaO unter häufigem Umschütteln stehen, filtriert und destilliert. Die weitere Trocknung wird nach LUND und BJERRUM (50) mit metallischem Mg vorgenommen; in Gegenwart von H_2O entsteht $Mg(OH)_2$. Eine noch schärfere Trocknung von C_2H_5OH wird nach SMITH (51) mit Hilfe von Na und Phthalsäurediäthylester erreicht.

b) Methylalkohol (p.a., Merck)

Trocknung mit Mg nach RICCOBONI und POPOFF (52). Die darin noch enthaltenen flüchtigen Basen werden durch Destillation in Anwesenheit einiger Gramm 2.4.6-Tribrombenzoesäure oder Sulfanilsäure entfernt.

c) Diäthyläther (p.a., Merck)

Die Gefahr einer Peroxyd-Explosion (gegen Ende der Destillation) besteht bei allen Äthern, u.a. auch bei Dioxan und Tetrahydrofuran. Daher sei vor zu grosser Einengung von Destillationsrückständen gewarnt. Die Reinigung erfolgt nach ZANKER (53) durch Schütteln mit einer wässrigen Lösung von $KMnO_4$ und KOH (Befreiung von Aldehyden), Ausschütteln mit einer wässrigen Lösung von $FeSO_4$ und NaOH ($FeSO_4$ zersetzt das Peroxyd katalytisch in Acetaldehyd und Essigsäure), Behandeln mit $KHCO_3$ sowie $HgCl_2$-Lösung, Waschen mit H_2O und anschliessendem Destillieren. Das Destillat wird über festem $FeSO_4$ und NaOH aufbewahrt und vor Gebrauch nochmals destilliert.

d) Dioxan (für UV-Spektroskopie, Merck)

Destillieren über NaOH und danach über Na-Metall. Technisches Dioxan reinigt man nach WEISSBERGER und PROSKAUER (54) sowie nach KRANS und FUOSS (55) durch Kochen über NaOH am Rückfluss, Trocknen über BaO und Fraktionieren über einer Na-Pb-Legierung.

e) Tetrahydrofuran (für Chromatographie, Merck)

THF wird über $LiAlH_4$ unter Rückfluss gekocht und danach abdestilliert.

f) Wasser. Das gewöhnliche destillierte Wasser enthält als Verunreinigungen CO_2, NH_3, org. Basen und sonstige org. Substanzen. Man destilliert nach Zusatz von etwa 3 g NaOH und 0.5 g $KMnO_4$ je Liter in einer Schliffapparatur. Dabei werden die organischen Substanzen oxydiert und das CO_2 entfernt. Eine weitere Destillation über 3 g $KHSO_4$ dient zur Beseitigung von NH_3 (56).

g) Anisol (für Chromatographie, Merck)

Dieses wird mit $CaCl_2$ getrocknet, filtriert und abdestilliert. Eine Destillation über Na-Draht ist hier nicht gestattet, da Phenoläther mit Na-Metall sehr leicht reagieren.

g) Aceton (p.a., Merck)

Aceton wird mehrere Tage über K_2CO_3 stehen gelassen, abdestilliert und mit $CaSO_4$ nachbehandelt (56a).

i) Acetophenon (99proz., Th. Schuchardt-München)

Zur Reinigung destilliert man mit einem guten Fraktionieraufsatz, am besten im Vakuum und verwendet die bei 201-202°C (oder Kp_{10} = 76-77°C) übergehende Fraktion (57). Prüfung durch das Absorptionsspektrum.

k) Crotonaldehyd (99proz., Th. Schuchardt), Zimtaldehyd (für Chromatographie, Merck) und Benzaldehyd (reinst DAB. 6, Merck). Die Reinigung dieser Aldehyde erfolgt durch wiederholte Destillation über Na_2SO_4 im Vakuum. Die Destillate werden zweckmässig in dunklen Flaschen aus Jenaer Glas aufbewahrt (58).

l) Pyrrol (Carl Roth, Karlsruhe)

Pyrrol wird schnell mit einer kleinen Menge festem KOH getrocknet und dann destilliert. (Kp_{760} = 127-131°C). Eine zweite Destillation unter vermindertem Druck führt zu einem reineren völlig farblosen Destillat, das in kleinen Ampullen aufbewahrt wird (59). Eine Wiederverfärbung des Destillats wird auf diese Weise fast ganz vermieden.

m) Thiophen (synthetisch, Merck)

Reinigung durch Kochen über Na-Draht am Rückfluss und Abdestillieren, Kp_{760} = 83-84°C, (60). Das Destillat, eine farblose Flüssigkeit wird in Ampullen aufbewahrt.

n) Furan (Th. Schuchardt)

Kochen über KOH am Rückfluss, Abdestillieren (Kp_{760} = 31-32°C) und in Ampullen als farblose Flüssigkeit aufbewahren.

o) Styrol (monomer 99.5proz., Th. Schuchardt)

Die Reinigung des Styrols erfolgt nach einer von OVERBERGER (61) angegebenen Methode:
Zunächst wird es mit einer 5proz. Natronlauge durchgeschüttelt, mit dest. Wasser bis zur neutralen Reaktion nachgewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Anschliessend wird es über Silicagel im Vakuum (Kp_{17} = 43°C, Kp_{28} = 52-53°C) destilliert und in einer dunklen Flasche im Kühlschrank aufbewahrt.
Ein Teil des Destillats wird über Nacht über BaO stehen gelassen, danach im Vakuum (N_2-Atmosphäre) abdestilliert und sofort für Messungen verwendet.

p) tert.-Butylchlorid (reinst, Th. Schuchardt)

Zwei Tage mit $CaCl_2$ trocknen, abfiltrieren, über K_2CO_3 am Rückfluss 2 Stdn. lang kochen und abdestillieren (Kp_{760} = 51-52°C).

q) Isopropylchlorid (reinst, Th. Schuchardt)

Reinigung wie beim tert.-Butylchlorid (Kp_{760} = 35-36.5°C).

r) Äthylchlorid (DAB. 6 in Ampulle, Th. Schuchardt)

Abkühlen, Trocknen mit $CaCl_2$ und Abdestillieren. Man fängt das Äthylchlorid in einer mit Aceton und festem CO_2 gekühlten Falle auf (Kp_{760} = 13°C).

4) Reinigung der Lösungsmittel

a) Methylenchlorid (technisch, Merck)

Bei allen Versuchen ausser den UR-Messungen wurde Methylenchlorid als Lösungsmittel verwendet. Dieses wird mit Wasser gründlich gewaschen. Dann über $CaCl_2$ getrocknet und an einer Kolonne destilliert (Destillat 39-41°C, unkorr.) Dieses Destillat wird mit P_2O_5 (p.a.) unter Schütteln getrocknet und wieder destilliert. Fraktion wie vorher.

Die Prüfung ob CH_2Cl_2 ohne Kokatalysator ist, wird so durchgeführt, dass eine Pentaenallösung in diesem CH_2Cl_2 mit einer $SbCl_5$-Lösung in dem gleichen CH_2Cl_2 versetzt und das Addukt D_iA erzeugt wird. Wenn die vermessene Bande

Abweichungen sowohl hinsichtlich λ_{max}, als auch in der Bandenform zeigt, wird das Lösungsmittel erneut gereinigt. Die Bande muss weiterhin über ca. 6 Stdn. in verschlossener Küvette beständig sein. Tritt hier eine Verschiebung nach langen Wellen ein, so wird das Lösungsmittel weiter gereinigt.

b) Benzol (Thiophenfrei p.a., Merck)

Destillieren über Na-Draht. Für weitere Reinigungsmethoden siehe (62).

c) Chloroform (p.a., Merck)

Früher reinigte man $CHCl_3$ für spektralphotometrische Messungen durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure, mehrmaligem Waschen mit Wasser, Destillieren über P_2O_5, 15 Min. Kochen mit K_2CO_3 am Rückfluss und danach Abdestillieren (62). Nach VROOM (63) ist es aber nicht günstig, $CHCl_3$ mit Schwefelsäure zu behandeln, weil die Resultate infolge Phosgen-Bildung nicht reproduzierbar sind. Die Reinigung durch Waschen mit Wasser, Trocknen über $CaCl_2$, Abfiltrieren und Destillieren (64) war für unsere Versuche nicht geeignet, da die Trocknung und die Entfernung eines etwaigen "Kokatalysators" nicht vollständig war. Wir haben deshalb $CHCl_3$ genau wie CH_2Cl_2 gereinigt und damit absolut befriedigende Resultate erzielt.

d) Tetrachlorkohlenstoff (p.a., Merck)

Kochen mit alkoholischer Natronlauge am Rückfluss, Waschen mit viel Wasser, Destillieren über P_2O_5, Kochen mit K_2CO_3 am Rückfluss und Abdestillieren (62).

5) Reinigung der Glasgeräte

Sämtliche Glasgeräte (hauptsächlich Destillierapparaturen, Messkolben, Fortunapipetten und Küvetten) wurden, falls sie nicht stärker verunreinigt waren, mit konz. Salzsäure gereinigt, mit Wasser nachgewaschen, in eine aufgerührte Chromschwefelsäuremischung hineingebracht, nach ca. 10 Min. herausgenommen und mit viel warmem Wasser und danach mit dest. Wasser gründlich ausgespült. Sodann wurden sie mit Alkohol und schliesslich mit unserem reinen CH_2Cl_2 gründlich ausgespült und bei 120°C getrocknet. Die Geräte wurden noch heiss in ein Gefäss gegeben das mit P_2O_5 versehen war und dort unter Vakuum abgekühlt und aufbewahrt. Die zur Entnahme der Geräte eingelassene Luft war vorher getrocknet.

II. Messmethodik

1) Herstellung der Ausgangs- und Versuchslösungen

Dabei wurden geeichte Messkolben der in Abb. 62 dargestellten Art verwendet. Hierbei war für die Trockenheit des Luftraumes durch P_2O_5 bzw. ein anderes Trockenmittel gesorgt. Die Art des Trockenmittels richtete sich nach dem Lösungsmittel und den darin gelösten Stoffen und ergab sich aus der Reinigungsmethode derselben. So wurden P_2O_5, $CaSO_4$, Na_2SO_4, BaO, CaO und KOH als Trockenmittel verwendet. Silicagel konnte wegen seinem Sorptionsvermögen für leicht kondensierbare Gase nicht angewandt werden. Das Lösungsmittel war in die oben erwähnten Messkolben direkt hineindestilliert.

Zunächst wurden konzentrierte Lösungen des Indikators (11-Phenylundecapentaenal), des Acceptors ($SbCl_5$) und des zu messenden Donators in Methylenchlorid hergestellt. Die Indikatorlösung wurde durch Auflösen einer mit der Mikrowaage eingewogenen Menge eingestellt. Die $SbCl_5$-Lösung wurde so hergestellt, dass mit einer vollkommen trockenen Fortunapipette aus der kleinen Ampulle $SbCl_5$ aufgezogen wurde. Die Ampulle wurde danach verworfen. Die Pipette wurde in Methylenchlorid äusserlich abgespült und aus dem kapillaren Ende etwas $SbCl_5$ herausgedrückt und durch Einsaugen von Methylenchlorid das kapillare Ende verschlossen. Aus dieser Pipette wurde nun ein gegebenes Volumen in neues Methylenchlorid eingespritzt. Durch Auffüllen bis zur Marke wurde die Ausgangslösung eingestellt. Die Ausgangslösung des zu messenden Donators (alle Donatoren waren fast ausnahmslos Flüssigkeiten) wurde durch Hinzugeben von 1 bis 2 ml des betreffenden Donators hergestellt. Die Versuchslösungen wurden durch Verdünnen der Ausgangslösung erhalten.

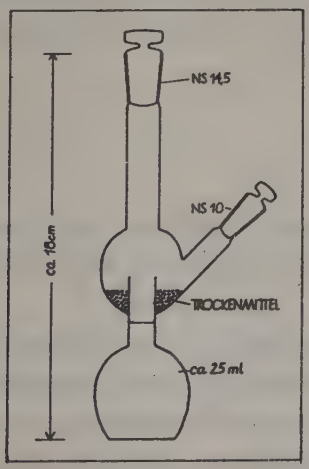


Abb. 62 Geeichte Messkolben zur Aufbewahrung von Lösungsmittel und Lösungen des Indikators, $SbCl_5$ und des zu messenden Donators. Das Lösungsmittel wurde direkt in die Gefässe hineindestilliert.

2) Herstellung der Messlösung in der Küvette

Die Küvetten waren mit eingeschliffenem Stöpsel verschliessbar, der gegebenenfalls noch mit Paraffin abgedichtet wurde. Fehler, die infolge Verdunstens des Lösungsmittels oder durch Luftfeuchtigkeitseinflüsse entstehen hätten können, waren somit ausgeschlossen. Zur Herstellung der Messlösung wurde mit einer geeichten Fortunapipette ein bestimmtes Volumen Pentaenallösung in die Küvette gegeben und dann mit einer zweiten Pipette die Lösung des zu messenden Donators eingespritzt. Mit einer dritten Pipette erfolgte die Zugabe des Lösungsmittels (CH_2Cl_2)und mit einer vierten Pipette, die der $SbCl_5$-Lösung. Die eingespritzten vier Volumina waren so berechnet, dass das Gesamtvolumen in der Küvette 3 ml war. Die Konzentrationen ergaben sich aus dem Verdünnungsverhältnis. Die Küvette wurde sofort verschlossen und umgeschüttelt. Die Lösung in der Vergleichsküvette wurde genau so hergestellt, nur wurde statt Indikatorlösung ein entsprechendes Volumen CH_2Cl_5 verwendet. Zunächst wurde die Vergleichsküvette gefüllt und in das Spektralphotometer verbracht. Danach wurde die $SbCl_5$-Lösung in die Messküvette eingespritzt und sofort darauf die Extinktion im Bereich 380 bis 650 bzw. 740 nm vermessen. Bei Zeitreaktionen wurde eine Stoppuhr verwendet und die Absorptionsbanden bei verschiedenen Zeitabschnitten aufgenommen. Für eine Messreihe wurde die Indikatorkonzentration konstant gehalten und nur das $SbCl_5$ sowie der zu messende Donator D (oder nur D) variiert.

Bei UR-Messungen wurde Benzol bzw. CCl_4 als Lösungsmittel verwendet. Der Donator-Acceptor-Komplex DA wurde zunächst durch Zugabe von bestimmten Volumina des Lösungsmittels und der getrennt hergestellten D- und A-Lösungen in einem gegen Luftfeuchtigkeit gesicherten Messkolben erzeugt und nachher in die Messküvette eingespritzt. Die Vergleichsküvette enthielt das jeweilige Lösungsmittel.

3. Optische Messungen

a) im sichtbaren Gebiet

Die spektralphotometrischen Messungen erfolgten mit dem Gerät von Unicam SP 500 mit Quarzoptik. Das Lambert-Beer-Bouguersche Gesetz war bei den Messungen erfüllt.

Die optische Spaltbreite (s) war immer wesentlich kleiner als die Halbwertsbreite $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ der gemessenen Bande ($s/\Delta\tilde{\nu}_{1/2} \leq 0,10$). Daher ist der gemessene Extinktionskoeffizient gleich dem maximalen Koeffizienten. Für die Berechnung der integralen Absorption wurde die Annahme einer Lorenzkurve gemacht. Die Berechnung

erfolgte über die Halbwertsbreite.

Die mittlere Streuung des Mittelwertes in ϵ ist 2 %. Die Schichtdicken, d.h. die Konzentrationen wurden so variiert, dass in günstigsten Gebieten die Extinktionsmessungen durchgeführt wurden.

b) im UR-Gebiet

Es wurde das Doppelstrahlgerät von Leitz (Fabr. Nr. 0.82) mit NaCl-Optik verwendet. Die Wellenlängen-Koordinate wurde 3fach gedehnt. Die Ablesung der Wellenlänge für das jeweilige Maximum wurde an der Apparaturskala abgelesen. Die Genauigkeit ist $\sim$1 cm^{-1}. Die Messdauer war im allgemeinen 18 Min./μ. Es wurde das Spaltprogramm 3 verwendet. Die optischen Spaltbreiten sind bei den Ergebnissen angeführt und unter der Annahme, dass die Herstellerdaten richtig sind, berechnet. Als Schichtdicke wurde 0.120 mm gewählt, wobei diese interferometrisch bestimmt wurde.

Die Komplexe wurden in Kölbchen durch Zusammengeben der Donator- und Acceptorlösung hergestellt unter Luftausschluss und dann mit einer Allglasspritze in die Küvette eingebracht. Weitere Angaben sind bei den Messungen gemacht.

Zusammenfassung

1. Gleichgewichtsmessungen

Es wird eine spektralphotometrische Methode angegeben, nach der die Bildungskonstante (und gegebenenfalls auch die Bildungsgeschwindigkeit) des Primärkomplexes zwischen $SbCl_5$ und org. Verbindungen mit Elektronendonator-Charakter in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel indirekt vermessen wird. Die Berechnung erfolgt aus optischen Daten, die im sichtbaren Gebiet, d.h. im leicht zugänglichen Spektralbereich erzielt werden. Die vermessenen Verbindungen haben eine kurze oder keine Konjugation. Ihre Lichtabsorbtion sowie die der Komplexe liegt daher im schwer zugänglichen fernen UV-Gebiet und eine direkte spektrale Messung des Gleichgewichtes wäre infolge der geringen Lichtabsorption, der Überlagerung der Absorptionsbanden und der starken Absorption des Acceptors $SbCl_5$ sehr ungenau.

Die hier angegebene Methode ist dadurch gekennzeichnet, dass $C_6H_5-(CH=CH)_5-C\overset{O}{\underset{H}{}}$ (11-Phenylundecapentaenal) als Indikator (D_i) angewendet werden konnte. Seine Absorptionsbande in CH_2Cl_2 liegt bei λ_{max} = 402 nm mit ε = 63500 $l \cdot Mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. Der $SbCl_5$-Komplex absorbiert dagegen bei 585 nm mit ε = 80000 $l \cdot Mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. In Anwesenheit des zu messenden, im UV-Gebiet absorbierenden Donators D wird das Indikatorgleichgewicht (a) nach links verschoben, da ein Teil des $SbCl_5$ durch D gebunden wird unter Ausbildung eines zweiten Gleichgewichtes (b)

$$\text{(a)} \quad D_i + A \rightleftharpoons D_iA \qquad (K_{Bi})$$
$$\text{(b)} \quad D + A \rightleftharpoons DA \qquad (K_B)$$

Die gesuchte Gleichgewichts-Konstante K_B lässt sich aus der neuen Lage des Indikatorgleichgewichtes (a) leicht errechnen.

Zunächst wird die Lichtabsorption des Indikators, sowie des $SbCl_5$-Komplexes in hochgetrocknetem Methylenchlorid genau untersucht. Nach der Berechnung der Extinktionskoeffizienten wird aus der spektralen Darstellung die Gleichgewichts-Konstante ermittelt. Sie beträgt $K_{Bi} = 10^{5.29}$.

Die Reinigung des Lösungsmittels erfolgt durch Destillation über P_2O_5. Es wird gezeigt, dass Methylenchlorid, auch guter Provenienz, ohne vorherige Reinigung mit P_2O_5 einen "Kokatalysator" enthält. Die Komplexbande (Indikator + $SbCl_5$ + "Kokatalysator") liegt, rotverschoben, bei 650 nm. Die Reinigung mit P_2O_5 wird daher soweit durchgeführt, bis bei Zugabe von $SbCl_5$, die reine 585-nm-Bande entsteht.

Auch $CHCl_3$ lässt sich nach derselben Methode reinigen; es wird dabei gezeigt, dass die Stabilität der D_iA-Bande sehr befriedigend ist.

Zum Nachweis, dass die indirekte Methode (Indikatormethode) für die Gleichgewichtsmessung geeignet ist, wird das Gleichgewicht mit Zimtaldehyd nach verschiedenen Methoden vermessen. Die ermittelten Werte stimmen gut überein.
Zum Nachweis, dass der zu messende Donator (falls er kein "Kokatalysator" ist) keinerlei Nebenreaktionen auslöst, wird die spektrale Darstellung des Indikatorgleichgewichtes (a) herangezogen. Die Reinheit der Absorptionsspektren, sowie das Auftreten des isosbestischen Punktes, schliessen jede Nebenreaktion aus.

Die nach der Indikatormethode vermessenen Verbindungen sind in der Tabelle I zusammengestellt. Soweit bisher Messungen der Gleichgewichte mit weiteren Donatoren vorliegen, sind sie in weitgehender Übereinstimmung mit unseren Angaben. Sie entsprechen bei vergleichbaren Gruppen, den aus der Molekülstruktur zu erwartenden Werten. So ist z.B. die unterschiedliche thermodynamische Stabilität der $SbCl_5$-Komplexe von 7-Phenylheptatrienal, Zimtaldehyd und Benzaldehyd auf die unterschiedliche Länge der Konjugation zurückzuführen, während der Unterschied zwischen Furan und THF darin liegt, dass im Furan ein Elektronenpaar des Sauerstoffs in die "Resonanz" einbezogen ist. Pyrrol ist mit $\lg K_B = 5.1$ verhältnismässig stark basisch, wobei der Stickstoff das eigentliche basische Zentrum ist.

2. UR-Messungen

Zum Nachweis, dass bei Carbonyl-Verbindungen die Komplexbildung an der Carbonylgruppe stattfindet, werden die UR-Absorptionsspektren einiger Carbonyl-Verbindungen aufgenommen und die einzelnen Banden den zugehörigen Schwingungen zugeordnet. In Gegenwart des Acceptors $SbCl_5$ wird die CO-Valenzschwingung bathochrom verschoben. Bei kleinereren $SbCl_5$-Konzentrationen werden beide CO-Frequenzen gefunden. Am Beispiel des Zimtaldehyds wird gezeigt, dass aus der ultrarotspektralen Darstellung des Donator-Acceptor-Gleichgewichtes die Gleichgewichtskonstante ermittelt werden kann und mit anderen Messungen übereinstimmt.

3) Bildungsgeschwindigkeit des Primär- und Gesamtkomplexes

Die kinetischen Messungen werden, in Anlehnung an BODENSTEIN (41) mit Differenzenquozienten und mittleren Konzentrationen durchgeführt.
Es wird zunächst die Geschwindigkeits-Konstante $\underrightarrow{k}$ der Reaktion

$$D + SbCl_5 \longrightarrow D \cdot SbCl_5 \quad (\underrightarrow{k})$$

mit D = Pyrrol, Thiophen und Styrol, in Methylenchlorid bei 22°C ermittelt.
Die Berechnung erfolgt aus der zeitlichen Änderung der Lage des Indikatorgleichgewichtes.
Unter der Annahme, dass es für die Bildung des Primärkomplexes notwendig ist zunächst einmal die Mesomerie weitgehend aufzuheben, würde entsprechend dem Gang der Mesomerieenergie bei den Heterocyclen Thiophen, Pyrrol und Furan anzunehmen sein, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in der angegebenen Reihe zunimmt. Dies ist tatsächlich der Fall.
Bei der Reaktion mit einem dritten Partner ("Kokatalysator") wird $\underrightarrow{k}$ gemäss

$$D_iA + RX \longrightarrow D_iRXA$$

ermittelt. Der Bildungsmechanismus des Gesamtkomplexes D_iRXA wird diskutiert und auf frühere Angaben verwiesen. Die Konzentrationen (D_iA) und (D_iRXA) werden jeweils aus den Extinktionen und Extinktionskoeffizienten nach einem rechnerischen Verfahren für Mehrstoffsysteme berechnet. Es wird $\underrightarrow{k}$ für RX = Methylalkohol, Äthylalkohol, Isoprochlorid und tert.-Butylchlorid ermittelt. Die $\underrightarrow{k}$-Werte für die Alkylchloride werden Angaben von MEERWEIN (48) gegenübergestellt. Die Endwerte sind in den Tabellen II und III zusammengestellt.

Gesamttabellen der ermittelten lg K_B- und $k_{\rightarrow}$-Werte

Tabelle I

Zusammenstellung der Donatoren und der nach der Indikatormethode ermittelten lg K_B-Werte in CH_2Cl_2 bei 22°C.

Vermessenes Gleichgewicht:

$$D + SbCl_5 \rightleftharpoons D \cdot SbCl_5$$

Nr.	Donator D	$\lg K_B = \lg \frac{(D \cdot SbCl_5)}{(D) \cdot (SbCl_5)}$
1	Pyrrol	5.10
2	7-Phenylheptatrienal	4.88 ± 0.03
3	Tetrahydrofuran	3.56 ± 0.04
4	Zimtaldehyd	3.50 ± 0.03
5	Styrol	3.31 ± 0.04
6	Acetophenon	3.28 ± 0.03
7	Wasser	2.52 ± 0.07
8	Diäthyläther	2.47 ± 0.08
9	1,4-Dioxan	2.35 ± 0.05
10	Benzaldehyd	2.27 ± 0.07
11	Thiophen	2.04 ± 0.03
12	Furan	1.82 ± 0.05
13	tert.-Butylchlorid	1.36 ± 0.03
14	Anisol	0.56
15	Isopropylchlorid	0.04

Tabelle II

Zusammenstellung der Donatoren und der nach der Indikatormethode ermittelten $\underrightarrow{k}$-Werte der Primärreaktion mit $SbCl_5$, in CH_2Cl_2 bei 22°C.

Primärreaktion:

$$D + SbCl_5 \longrightarrow D \cdot SbCl_5 \quad (\underrightarrow{k})$$

Nr.	Donator D	$\underrightarrow{k}$-Wert ($l \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1}$)
1	Pyrrol	6.5 ± 0.18
2	Styrol	$(7.50 \pm 0.16) \cdot 10^{-2}$
3	Thiophen	$(7.80 \pm 0.16) \cdot 10^{-3}$

Tabelle III

Zusammenstellung der "Kokatalysatoren" und der für den Gesamtkomplex D_iRXA ermittelten lg K_B- und $\underrightarrow{k}$-Werte

Gleichgewicht:

$$D_iA + RX \rightleftharpoons D_iRXA \quad (K_B, \underrightarrow{k})$$

mit D_i = Indikator

und A = $SbCl_5$

in CH_2Cl_2 bei 22°C

Nr.	"Kokatalysator" RX	lg K_B	$\underrightarrow{k}$-Wert ($l \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1}$)
1	Methylalkohol	4.1	4.00 ± 0.13
2	Äthylalkohol	3.7	2.18 ± 0.07
3	Isopropylchlorid	1.0	$(3.78 \pm 0.17) 10^{-6}$
4	tert.-Butylchlorid	1.75	$(7.84 \pm 0.24) 10^{-3}$
5	Acetylchlorid (34)	2.21	$3.5 \cdot 10^{-2}$

Zusammenstellung der verwendeten Symbole

(Buchstaben des griechischen Alphabets befinden sich am Schluss dieser Zusammenstellung).

A [1]	Acceptor und zwar $SbCl_5$. Auf Seite 29 wird mit A die integrale Absorption bezeichnet.
c	Konzentration der lichtabsorbierenden Molekel (Mol/l)
d	durchstrahlte Schichtdicke (cm)
D_i [1]	Indikator (11-Phenylundecapentaenal)
D [1]	jeder andere Elektronendonator
D_iA [1]	$SbCl_5$-Komplex des Indikators
DA [1]	$SbCl_5$-Komplex des Donators D
D_iRXA [1]	Gesamtkomplex (ternärer Komplex)
E_g^{λ} (= E_g)	gemessene Extinktion bei der Wellenlänge λ
f	Oszillatorenstärke (= $4.32 \cdot 10^{-9} \cdot \varepsilon_{max} \cdot \Delta\bar{\nu}_{1/2}$)
ΔF	freie Bildungsenergie der Komplexe (kcal/Mol bei 295°K)
ΔH	Bildungsenthalpie der Komplexe (kcal/Mol bei 295°K)
j	Zahl der gekoppelten Resonatoren
I bzw. I_o	maximale Intensität
$\underrightarrow{k}$	Geschwindigkeits-Konstante der Komplexbildung ($l \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1}$)
$\underleftarrow{k}$	Geschwindigkeitskonstante der Komplexdissoziation ($l \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1}$)

---

[1] Die Symbole A, D_i, D, D_iA, DA, RX und D_iRXA in ( ) gesetzt, bedeuten Konzentrationen (Mol/l). Mit $( )_o$ sind die Anfangskonzentrationen und mit $( )_m$ die mittleren Konzentrationen angegeben. In allen anderen Fällen ohne Index. Bei Konzentrationsänderungen in der Zeit Δt wird das Symbol $\Delta( )$ verwendet.

K	Kraftkonstante des harmonischen Oszillators ($= 4\pi^2 \cdot \mu \cdot \bar{\nu}^2$ Dyn/cm, μ = reduzierte Masse)
K_{B_i}	Bildungskonstante des D_iA-Komplexes (l/Mol)
K_B	Bildungskonstante des DA- bzw. D_iRXA-Komplexes (l/Mol)
MeX_n	elektrophiles Metallhalogenid
Q	Koordinate
RX [1]	"Kokatalysator" (Alkohol bzw. Alkylchlorid bzw. CH_3COCl)
ΔS	Bildungsentropie der Komplexe (Cl/Mol, bei 295°K)
s	optische Spaltbreite (cm^{-1})
T bzw. T_o	gemessene Intensität
ε	dekadischer molarer Extinktionskoeffizient ($l \cdot Mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)
$\varepsilon_g^\lambda (= \varepsilon_g)$	gemessener Extinktionskoeffizient ($= \frac{E_g^\lambda}{(D_i)_o \cdot d}$) bei der Wellenlänge λ ($l \cdot Mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)
$\varepsilon_{D_iA}^\lambda (= \varepsilon_{D_iA})$ bzw. $\varepsilon_{D_iRXA}^\lambda (= \varepsilon_{D_iRXA})$	Extinktionskoeffizient der D_iA- bzw. D_iRXA-Bande bei der Wellenlänge λ ($l \cdot Mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)
λ	Wellenlänge (nm, 1 nm = 1 mμ = 10 Å)
λ_{max}	Bandenmaximum (nm)
μ	reduzierte Masse
μ_D	Dipolmoment (Debye-Einheiten)
$\bar{\nu}$	Wellenzahl (cm^{-1})
$\Delta\bar{\nu}_{1/2}$	Halbwertsbreite (cm^{-1})

Literaturverzeichnis

(1) W. BRACKMANN	Rec. Trav. chim. Pays-Bas 68, 147 (1949)
(2) J. WEISS	J. Chem. Soc. (L) 764 (1942)
(3) R. S. MULLIKEN	J. Am. Chem. Soc. 74, 811 (1952)
(4) W. STROHMEYER u. Mitarb.	Z. El. Chem. 59, 538 (1955) 60, 58 (1956) 60, 1111 (1956) 61, 1010 (1957) 62, 188 (1958)
(5) H. KAINER u. W. OTTING	B. 88, 1921 (1955)
H. KAINER u. A. ÜBERLE	B. 88, 1147 (1955)
H. KAINER u. W. OTTING	B. 87, 1205 (1954)
(6) G. BRIEGLEB u. Mitarbb.	Z. El. Chem. 58, 249 (1954) 59, 184 (1955) 59, 537 (1955) 61, 537 (1957)
(7) H. C. BROWN u.	J. Am. chem. Soc. 78, 2173 (1956)
R. R. HOLMES	dort auch frühere Arbeiten
(8) F. G. A. STONE	Chem. Rev. 58, 101 (1958)
(9) W. KRAUSS u. Mitarbb.	Dissertation Käsbauer Univ. München 1958 Dissertation Caspers Univ. München 1958 Dissertation Schneider Univ. München 1958 Diplomarbeit Konstantouros Univ. München 1958
(10) M. H. DILKE u. D. D. ELEY	J. Chem. Soc. (L) 2601 (1949)
(11) D. O. JORDAN u. A. R. MATHIESON	J. Chem. Soc. (L) 2394 (1952)
(12) P. H. PLESCH	Cationic Polymerisation and Related Complexes, Heffer Cambridge 1953 Z. El. Chem. 60, 3 (1956)
(13) K. HAMANN	Angew. Chemie 63, 231 (1951) Z. El. Chem. 60, 317 (1956)
(14) G. B. KISTIAKOWSKI u. D. GARVIN	J. chem. Phys. 20, 105 (1952)
(15) H. MEERWEIN	An. d. Ch. 455, 227 (1927) (hierzu auch: K. HAMANN Angew. Chemie 63, 231 (1951) MEERWEIN-Heft)
P. PFEIFFER	Org. Molekülverb. Stuttgart 1927
E. WEITZ	z. B. Angew. Chemie 66, 658 (1954)
(16) D. COOK	Canad. J. Chem. 37, 48 (1959)

(17) M. PESTEMER u. D. LAUERER	Angew. Chemie 72, 612 (1960)
(18) W. KUHN	Z. phys. Ch. (B) 30, 356 (1935) Helv. chim. acta 31, 1780 (1948)
(19) H. KUHN	Helv. chim. acta 34, 1308 (1955)
(20) KOVACIC u. SPARKS	J. Am. Chem. Soc. 82, 5740 (1960)
(21) F. KLAGES u. H. MEURESCH	B, 85, 863 (1952)
F. KLAGES, H. MEURESCH u. W. STEPPICH	A, 592, 81 (1955)
F. KLAGES u. H. J. MANDERLA	B, 89, 987 (1956)
F. KLAGES u. E. ZANGE	A, 607, 35 (1957)
E. MÜHLBAUER	Diplomarbeit Univ. München 1956
(22) H. CASPERS	Dissertation Univ. München 1958
(23) TERENIN u. Mitarbb.	Z. El. Ch. 62, 181 (1958)
(24) B. SUSZ u. Mitarbb.	C. R. hebst. Sc. Acad. 248, 268 (1959) Helv. chim. acta 37, 1273 (1954) 37, 1280 Arch. des Sci. 9, 325 (1956) 41, 697 (1958)
(25) D. A. RAMSAY	J. Am. Chem. Soc. 74, 72 (1952)
(26) E. HOFFMANN u. G. SCHOMBURG	Z. El. Ch. 61, 1101 (1957)
(27) W. ZEIL, D. DAUDEL u. HONSBERG	Z. El. Ch. 60, 1131 (1955)
(28) M. BRANDON, M. TAMRES u. S. SEARLES	J. Am. Chem. Soc. 82, 2129 u. 2134 (1960)
(29) E. BONITZ	B. 88, 742 (1955)
(30) D. LAUGHLIN u. M. TAMRES u. S. SEARLES	J. Am. Chem. Soc. 82, 2618 (1960)
(31) A. W. LAUBENGAYER u. GILLIAM	J. Am. Chem. Soc. 63, 477 (1941)
(32) A. A. PALKO, R. M. HEALY u. L. LANDAU	J. chem. Physics 28, 214 (17. Febr. 1958)
(33) B. EISTERT	Chemismus u. Konstitution, Ferd. ENKE Verlag, Stuttgart 1948, S. 237
(34) E. KONSTANTOUROS	Diplomarbeit Univ. München 1958
(35) H. MOHLER	Chemische Optik, Aarau 1955, S. 221
(36) K. VIERORDT	Die quantitative Spektralanalyse Tübingen 1876
(37) A. LUSZCZAK u. F. X. MAYER	Spektrochim. Acta 2, 210 (1942)
(38) A. LUSZCZAK u. F. X. MAYER	Absorptionsspektralanalyse, Verlag W. de Gruyter, Berlin 1951

(39) H. R. DAVIDSON u. J. H. GODLOVE	Am. Dyest. Rep. 39, 628 (1950)
(40) E. MÜLLER	Neuere Anschauungen der org. Chemie Springer (1957), S. 364
(40a) E. MÜLLER	"
(41) M. BODENSTEIN	Z. El. Ch. 24, 183 (1918)
(42) F. J. WELCH	J. Am. Chem. Soc. 82, 6000 (1960)
(43) C. M. FONTANA u. R. J. HEROLD	J. Am. Chem. Soc. 70, 2881 (1948)
(44) R. L. RICHARDSON u. S. W. BENSON	J. Am. Chem. Soc. 5069 (1951)
(45) D. D. ELEY u. P. J. KING	Cationice Polymerisation and Related Complexes, Editor P. H. Plesch Heffer and Sons, Cambridge, 1953
(46) E. WIBERG, M. SCHMIDT u. A. GALINOS	Angew. Ch. 66, 443 (1954)
(47) H. C. BROWN u. H. PEARSALL	J. Am. Chem. Soc. 73, 4681 (1951)
(48) H. MEERWEIN, P. LAASCH, R. MERSCH u. J. SPILLE	B, 89, 209 (1956)
(49) R. KUHN u. WINTERSTEIN	Helv. chim. acta XI, 111 (1928) XII, 496 (1929)
(50) H. LUND u. J. BJERRUM	B, 64, 210 (1931), s. auch H. LUND: J. Am. chem. Soc. 74, 3188 (1952)
(51) E. L. SMITH	J. Chem. Soc. (L) 1288 (1927) u. J. Am. Chem. Soc. 53, 1106 (1931)
(52) L. RICCOBONI u. P. POPOFF	Cazz. chim. ital. 59, 577 (1950)
(53) V. ZANKER	Z. phys. Chem. 200, 250 (1952) Angew. Chem. 67, 740 (1955)
(54) A. WEISSBERGER u. E. PROSKAUER	Organic Solvents (Oxford, Clarendon Press, 1935)
(55) C. A. KRANS u. R. M. FUOSS	J. Am. Chem. Soc. 55, 21 (1933)
(56) H. LUX	Anorg.-chem. Experimentierkunst, J. A. Barth Leipzig 1959, S. 59
(56a) H. LUX	" S. 62
(57) E. P. KOHLER u. H. M. CHADWELL	Organic Syntheses, J. Wiley - New York 1948 Vol. I, S. 79
(58) O. BAYER	Methoden d. org. Chemie Bd. 7/I (1954) S. 499 u. 502
(59) S. M. McELVAIN u. K. M. BOLLIGER	Organic Syntheses, 474 (1948)

(60) T.S. STEVENS — Chemistry of Carbon Compounds, Bd. IV A, S. 208 Elsevier Publ. Comp. 1957

(61) C.G. OVERBERGER — J. Am. Chem. Soc. 78, 1017 (1956) u. 80, 2457 (1958)

(62) M. PESTEMER — Angew. Chemie 63, 120 (1951)

(63) R.A. VROOM — Privatmitteilung an PESTEMER, s. (64)

(64) M. PESTEMER — Angew. Chem. 67, 740 (1955)

Lebenslauf

Am 7. November 1917 wurde ich, Efthimios KONSTANTOUROS, als Sohn des Geschäftsmanns Georg Konstantouros und seiner Ehefrau Athanasia, geb. Gande, in Norfolk (USA), geboren. Nach dem Tode meines Vaters im Jahre 1919 kehrte meine Mutter nach Griechenland zurück. In Tripolis (Peloponnes) besuchte ich die Volksschule, die Mittelschule und das Gymnasium. Im Herbst 1937 begann ich an der Technischen Hochschule Athen mit dem Studium der Chemie und im Sommer 1941 wurde mir nach bestandener Diplomprüfung der Titel des Diplom-Ingenieurs Fachrichtung Chemie zuerkannt.

Durch Kriegseinwirkungen bin ich im Sommer 1944 nach Linz (Österreich) gekommen und war in den dortigen Stahlwerken im chem. Labor tätig. Seit Ende 1945 bin ich wohnhaft in München. Die ersten Nachkriegsjahre nützte ich um mir deutsche und englische Sprachkenntnisse anzueignen und nach einjähriger Tätigkeit im biochemischen Labor der chirurgischen Klinik München und einem neun-monatigen beruflichen Aufenthalt in Boston (USA) setzte ich im Wintersemester 1952 meine Ausbildung an der Universität München fort.

Die Diplomprüfung legte ich im Sommer 1956 ab und führte anschliessend bis Juli 1959 meine Diplom- und Doktorarbeit durch.

Seit August 1959 bin ich bei der Firma Siemens u. Halske in München als Diplom-Chemiker beschäftigt. In einem neun monatigen Sonderurlaub im Jahre 1961 konnte ich den theoretischen Teil meiner Dissertation abschliessen.